

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

Propiedades termodinámicas de exceso en mezclas binarias

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Alfredo Laínez Ferrando

Madrid, 2015

TP
1983
252

Alfredo Láinez Ferrando



* 5 3 0 9 8 6 2 6 0 9 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-044043-0

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE EXCESO EN MEZCLAS BINARIAS

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 252/83

© Alfredo Láinez Ferrando
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-39686-1983

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE EXCESO,
EN MEZCLAS BINARIAS

MEMORIA

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTA

ALFREDO LAINEZ FERRANDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

MADRID, ABRIL 1982

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Prof.Dr.D.Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física y Director del mencionado Departamento, a quien expreso mi agradecimiento.

Igualmente agradezco la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador por el Ministerio de Educación y Ciencia, así como las facilidades que me ha proporcionado el Centro de Cálculo de esta Universidad.

Por último, quiero agradecer la ayuda prestada por el Taller de Vidrio de la Facultad, así como la colaboración de todas aquellas personas que de alguna manera me han ayudado en la realización de esta Tesis.

I

CAPITULO I.- <u>INTRODUCCION</u>	1
Bibliografía	7
CAPITULO II.- <u>TECNICAS EXPERIMENTALES</u>	9
2.1.- INTRODUCCION	10
2.2.- VOLUMEN DE EXCESO	11
1.- <i>Descripción del aparato</i>	11
a) Densímetro	11
b) Sistema de detección, control y medida de la temperatura	11
2.- <i>Preparación de mezclas</i>	13
a) Descripción del matraz y procedimiento operacional	13
b) Cálculo de la fracción molar	15
3.- <i>Método operatorio</i>	16
a) Calibrado del densímetro	16
b) Determinación de la densidad	17
4.- <i>Medida de la densidad de las sustancias puras</i>	17
2.3.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA	18
1.- <i>Descripción del aparato</i>	18
a) Sistema de vacío	18
i) Llenado de ampollas	18
ii) Llenado de piezómetros	19
b) Sistema de presión	22
c) Regulación de la temperatura y catetómetro.	22
2.- <i>Método operatorio</i>	24
3.- <i>Calibrado del capilar del piezómetro</i>	24
2.4.- PRESIONES DE VAPOR	25
1.- <i>Descripción del aparato</i>	25
a) Sistema manométrico	25
b) Ebulómetro	26
c) Regulación de la temperatura	26
2.- <i>Determinación de la composición</i>	29

II

3.- Medida de la presión	30
4.- Método operatorio	30
Bibliografía	32

CAPITULO III.- DEDUCCION DE FORMULAS Y CALCULO DE ERRO-

RES	33
3.1.- DEDUCCION DE FORMULAS	34
1.- Densidad	34
2.- Compresibilidad isotérmica	34
3.- Variación del volumen con la presión	
$(\partial v / \partial p)_T$	36
4.- Funciones de exceso	37
a) Volumen molar de exceso v^E	37
b) Variación de v^E con la presión $(\partial v^E / \partial p)_T$..	37
c) Compresibilidad isotérmica de exceso κ_T^E ...	37
d) Índice de refracción de exceso n^E	38
e) Potencial químico de exceso μ^E	39
f) Función de Gibbs de exceso G^E	40
3.2.- CALCULO DE ERRORES	40
1.- Volumen de exceso	41
a) Error en la densidad de las sustancias pu- ras	41
b) Error en el periodo	41
c) Error en la densidad	41
d) Error en la fracción molar	42
e) Error en el volumen de exceso	43
2.- Compresibilidad isotérmica	43
a) Error en el volumen del líquido	43
b) Error en la sección del capilar	44
c) Error en el número de moles	44
d) Error en la compresibilidad isotérmica ..	44
e) Error en la variación del volumen con la presión	45
3.- Presiones de vapor	45

III

a) Error en la composición	45
b) Error en la temperatura	47
c) Error en la presión	47
d) Errores en el volumen molar y segundo coefi- cientes del virial	48
e) Error en la energía libre molar de exceso .	48
Bibliografía	49
 CAPITULO IV.- <u>SUSTANCIAS PURAS</u>	50
4.1.- PUREZA DE LAS SUSTANCIAS	51
1.- <i>Mercurio</i>	51
2.- <i>1-Bromobutano, benceno, tolueno, etilben- ceno</i>	51
4.2.- VOLUMEN MOLAR Y SEGUNDO COEFICIENTE DEL VI RIAL	55
4.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE κ_T Y $(\partial v/\partial p)_T$	56
1.- <i>Disposición de las medidas</i>	56
2.- <i>Compresibilidad isotérmica</i>	64
3.- <i>Variación del volumen molar con la presión</i>	64
4.- <i>Comparación de resultados experimentales .</i>	64
Bibliografía	67
 CAPITULO V.- <u>CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS</u> ..	70
5.1.- INTRODUCCION	71
5.2.- CRITERIOS DE ESTIMACION	74
1.- <i>Regresiones simples</i>	74
2.- <i>Regresiones ponderadas</i>	75
3.- <i>Métodos de respuesta múltiple</i>	77
4.- <i>Criterio utilizado</i>	79
5.3.- DESARROLLO DEL METODO	81
5.4.- RESULTADOS	88
Bibliografía	100
 CAPITULO VI.- <u>MEZCLAS BINARIAS</u>	103
6.1.- VOLUMEN DE EXCESO	104

IV

6.2.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA	105
6.3.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION	105
6.4.- κ_T^E Y $(\partial v^E/\partial p)_T$	106
6.5.- ENERGIA LIBRE MOLAR DE EXCESO	107
 CAPITULO VII.- <u>TEORIA DE FLORY</u>	173
7.1.- INTRODUCCION	174
7.2.- ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFEL- DER	174
7.3.- ECUACION DE ESTADO DE FLORY	176
7.4.- FORMULACION PARA MEZCLAS BINARIAS	177
7.5.- FUNCIONES DE EXCESO	180
1.- <i>Volumen de exceso</i>	180
2.- <i>Variación del volumen molar con la presión</i> $(\partial v/\partial p)_T$	181
3.- <i>Entalpía de exceso</i>	181
7.6.- OBTENCION DE PARAMETROS PARA LIQUIDOS PU- ROS	182
1.- <i>Deducción teórica</i>	182
2.- <i>Coeficiente de expansibilidad</i>	183
3.- <i>Cálculo de V^*, T^* y p^*</i>	183
7.7.- CALCULO DE S_1/S_2 Y DE LA FRACCION DE SUPER- FICIE	185
7.8.- APLICACION DE LA TEORIA A MEZCLAS BINARIAS	186
1.- <i>Obtención del parámetro X_{12}</i>	186
2.- <i>Cálculo de v^E</i>	187
3.- <i>Cálculo de $(\partial v/\partial p)_T$ y $(\partial v^E/\partial p)_T$</i>	193
7.9.- DISCUSION	193
Bibliografía	196
 CAPITULO VIII.- <u>TEORIA DE BARKER</u>	198
8.1.- TEORIA	199
8.2.- APLICACION	200

V

1.- Número de contactos	200
2.- Ecuaciones para las X	201
3.- Potenciales químicos	201
8.3.- METODO DE CALCULO	202
8.4.- RESULTADOS	203
Bibliografía	209
RESUMEN Y CONCLUSIONES	211

CAPITULO 1.-INTRODUCCION

En el Departamento de Química Física de la Universidad Complutense de Madrid se lleva a cabo un estudio sistemático de propiedades termodinámicas de exceso de mezclas binarias, cuyo objeto es la comprobación de las teorías existentes sobre el estado líquido. En efecto, las funciones de exceso están estrechamente relacionadas con las fuerzas intermoleculares, y con su determinación puede llegarse a conclusiones importantes en relación con la teoría del estado líquido.

En el presente trabajo, y continuando con el estudio de mezclas en las que intervienen derivados halogenados, se ha determinado el volumen de exceso, compresibilidad isotérmica y energía libre de Gibbs de exceso de los sistemas binarios formados por 1-bromobutano con benceno, tolueno y etilbenceno. La entalpía de exceso no se ha determinado porque el montaje experimental existente en el citado Departamento de Química Física sólo permite la medida del calor de mezcla de sistemas endotérmicos, y se ha comprobado que los sistemas 1-Bromobutano + Tolueno y 1-Bromobutano + Etilbenceno son exotérmicos.

Para la determinación del volumen de exceso existen dos procedimientos generales: los métodos basados en la medida de la densidad de la mezcla y los métodos dilatométricos. Estos últimos se basan en la adición de cantidades sucesivas de un componente sobre una cantidad fija del otro y posterior medida del incremento de volumen debido a la mezcla.

Para la medida de la densidad se utilizaba antes el método picnométrico, laborioso y poco preciso en el caso de mezclas, pero actualmente pueden usarse los densímetros, más prácticos y precisos. Estos aparatos están basados en la medida del periodo de vibración de un tubo lleno de líquido, periodo que está directamente relacionado con la densidad.

Este último procedimiento ha sido el utilizado, midiendo la densidad de la mezcla en un densímetro digital.

Las técnicas experimentales existentes para la determinación de la compresibilidad isotérmica pueden clasificarse en tres

grupos:

- i) Medida directa de κ_T .
- ii) Medida a partir de la compresibilidad adiabática κ_S .
- iii) Medida por ultracentrifugación.

La compresibilidad adiabática puede medirse directamente o calcularse a partir de medidas de la velocidad del sonido, u , mediante la relación:

$$\kappa_S = v u^{-2}$$

en la que v es el volumen molar. En ambos casos es necesario conocer la capacidad calorífica a presión constante para obtener la compresibilidad isotérmica, ya que

$$\kappa_T = \kappa_S + \alpha^2 T v / C_p$$

donde α es la expansibilidad. La capacidad calorífica C_p es, sin embargo, una magnitud medida para escasos sistemas.

La tercera técnica utiliza las propiedades de un sistema óptico para calcular las compresibilidades isotérmicas. Estas pueden obtenerse mediante una ecuación que relaciona κ_T con la densidad y el índice de refracción del líquido, la velocidad angular y otras variables dependientes del sistema óptico.

En este trabajo se ha utilizado una técnica de medida directa, debida a Díaz Peña y McGlashan, en la que se obtiene la compresibilidad isotérmica a partir de las medidas del cambio de volumen producido al variar la presión.

El estudio del equilibrio líquido-vapor se ha llevado a cabo midiendo las presiones de vapor en todo el intervalo de fracciones molares. De las diversas técnicas experimentales se ha utilizado la ebuliometría dinámica. Esta es una técnica muy laboriosa pero da unas medidas bastante precisas, con la ventaja adicional de que, al poderse aislar en cualquier momento las fases líquida y vapor, permite la determinación de la composición de ésta -

última.

Se ha comprobado analíticamente la consistencia termodinámica de los resultados experimentales de equilibrio líquido-vapor. Para ello se ha utilizado un método de respuesta múltiple basado en los aproximantes de Padé.

El estado líquido ha sido objeto de numerosos estudios para comprender su comportamiento desde los trabajos, a finales del siglo XIX, de Van der Waals¹, que desarrolló una teoría basada en su famosa ecuación de estado.

Las contribuciones teóricas fueron escasas hasta la aparición de la termodinámica estadística y la teoría de las fuerzas intermoleculares, ya que para construir una teoría de mezclas de líquidos es necesario conocer tanto la estructura de los mismos como el grado de interacción entre las moléculas. Como en ambos aspectos hay poca información, se deben postular simplificaciones en todas las teorías.

A continuación, y sin ánimo de ser exhaustivos, se indican las teorías formuladas más importantes.

- 1.- Teoría de las disoluciones regulares, debida a Hildebrand².
- 2.- Teoría de las disoluciones estrictamente regulares. Guggenheim^{3,4} aplica en esta teoría el modelo de red a las mezclas y supone que el potencial de interacción entre moléculas tiene simetría esférica. Para tener en cuenta los efectos de orientación, Munster^{5,6,7}, Tompa⁸ y sobre todo Barker⁹ extendieron la teoría a disoluciones polares.
- 3.- Teoría de mezcla al azar, formulada por Prigogine y co^{10,11} y Salsburg¹², basándose en el modelo de celda. La debilidad de esta teoría estriba en que ignora el ordenamiento que tiene lugar cuando se forman las mezclas a partir de moléculas de tamaño diferente.

- 4.- Teoría de las disoluciones conformes, de Longuet-Higgins¹³ en la que se utiliza un tratamiento de perturbaciones tomando como sistema de referencia sin perturbar uno de los componentes.
- 5.- Teoría del potencial medio, de Prigogine y col^{11,14}, en que se combinan las ideas básicas de la teoría anterior con el modelo de celda. Representa una corrección a la aproximación de mezcla al azar para tener en cuenta los efectos ordenadores de la diferencia de tamaños.
- 6.- "Aproximación de Van der Waals a mezclas". Se debe a Leland, Rowlinson y Sather¹⁵. La aplicabilidad de diferentes ecuaciones de estado fué estudiada por McGlashan y col¹⁶.
- 7.- Teoría de Snider-Herrington¹⁷. Se utiliza en ella un tratamiento de perturbaciones con un modelo de esferas rígidas como fluido de referencia.
- 8.- Teoría de Leonard-Henderson-Barker¹⁸. En esta teoría de perturbación, bastante similar a la anterior, el potencial atractivo es tratado como una perturbación del potencial de esferas rígidas.
- 9.- Teoría variacional de Mansoori-Leland¹⁹.
- 10.- Teoría de Flory²⁰. Cuando se aplica el potencial de esferas rígidas a mezclas de moléculas de cadena larga, no se obtienen resultados de excesiva validez. Flory y col., basándose en la ecuación generalizada de Van der Waals, publicaron una teoría aplicable a moléculas de cadena larga, que luego generalizaron a moléculas de diferente forma y tamaño.

- 11.- Teoría de Patterson^{21,22,23}. Es una generalización de la teoría de Flory utilizando diferentes potenciales entre los segmentos en que se supone dividida la molécula.

Para los sistemas estudiados, y debido a la polaridad de la molécula de 1-Bromobutano, que produce interacciones entre ésta y las moléculas de hidrocarburo, es necesario utilizar teorías basadas en "interacciones de grupos", que se basan en el hecho de que grupos específicos de la molécula interaccionan siempre de la misma forma, con independencia de la molécula que los posea.

Una de las teorías basadas en estas interacciones de grupo es la "teoría de red de Barker⁹", formulada originalmente para tener en cuenta interacciones moleculares fuertemente dirigidas y también los efectos que se originan en una mezcla debido a grandes diferencias de tamaño entre las moléculas que la forman. Esta teoría, que supone nulo el volumen de exceso, es la que se ha aplicado en nuestro trabajo a las medidas experimentales de la energía libre de Gibbs de exceso.

Se ha comprobado también, con las medidas de volumen de exceso y compresibilidad, la teoría de Flory, a pesar de que ésta no sea aplicable a sistemas polares. Sin embargo, debido a la pequeña polaridad del 1-Bromobutano, los resultados no son muy diferentes de los obtenidos con moléculas no polares similares.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- VAN DER WAALS, J. D.: *Arch. Neer. Sci. Exactes Natur.*, 24, (1890).
- 2.- HILDEBRAND, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 66, (1929).
- 3.- FOWLER, R. H., GUGGENHEIM, E. A.: *"Statistical Thermodynamics"*, Cambridge University Press (1939).
- 4.- GUGGENHEIM, E. A.: *"Mixtures"*, Oxford University Press (1952).
- 5.- MÜNSTER, A.: *Naturwissenschaften*, 35, 343 (1948).
- 6.- MÜNSTER, A.: *Z. Elektrochem.*, 54, 443, (1950).
- 7.- MÜNSTER, A.: *Trans. Faraday Soc.*, 46, 165, (1950).
- 8.- TOMPA, H.: *J. Chem. Phys.*, 21, 250, (1953).
- 9.- BARKER, J. A.: *J. Chem. Phys.*, 20, 1526, (1952)
J. Chem. Phys., 21, 1391, (1953).
- 10.- PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A., ENGLERT-CHOWLES, A.: *J. Chem. Phys.*, 24, 518, (1956).
- 11.- PRIGOGINE, I.: *"The Molecular Theory of Solutions"*, North-Holland Amsterdam, (1957).
- 12.- SALSBERG, Z. W., KIRKWOOD, J. G.: *J. Chem. Phys.*, 20, 1538, (1952).
- 13.- LONGUET-HIGGINS, H. C.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A205, 247, (1951).
- 14.- BYERS BROWN, W.: *Phil. Trans.*, A250, 175, (1957)
Phil. Trans., A250, 221, (1957).

- 15.- LELAND, T.W., ROWLINSON, J.S., SATHER, G.A.: *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1447, (1968).
- 16.- McGLASHAN, M.L., MARSH, K.N., WARR, C.: *Trans. Faraday Soc.*, 66, 2453 (1970).
- 17.- SNIDER, N.S., HERRINGTON, T.M.: *J. Chem. Phys.*, 47, 2248, (1967).
- 18.- BARKER, J.A., HENDERSON, D.: *J. Chem. Phys.*, 47, 2856, (1967)
J. Chem. Phys., 47, 4714, (1967).
- 19.- MANSOORI, G.A., LELAND, T.W.: *J. Chem. Phys.*, 53, 1931, (1970).
- 20.- FLORY, P.J., ORWOLL, R.A., VRIJ, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507, (1964)
J. Am. Chem. Soc., 86, 3515, (1964).
- 21.- PATTERSON, D., BHATTACHARYYA, S.A., PICKER, P.: *Trans. Faraday Soc.*, 64, 648, (1968).
- 22.- PATTERSON, D., DELMAS, G.: *Trans. Faraday Soc.*, 65, 708, (1969)
Disc. Faraday Soc., 94, 98, (1970).
- 23.- PATTERSON, D., BARDIN, J.M.: *Trans. Faraday Soc.*, 66, 321, (1970).

CAPITULO 11.-TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1.- INTRODUCCION

El volumen molar de exceso, v^E , de mezclas orgánicas puede - obtenerse directamente a partir de medidas dilatométricas o indirectamente a partir de sus densidades.

En nuestro caso, se ha utilizado el último método, midiendo las densidades en un densímetro de tubo vibrante. Este método está basado en el principio de que la densidad de un fluido contenido en un pequeño tubo en forma de U está relacionada con la frecuencia de vibración del tubo.

Kratky, Leopold y Stabinger¹ han demostrado que la densidad, ρ , del líquido está directamente relacionada con el periodo de vibración, τ , por la ecuación

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (2.1)$$

donde A y B son constantes del instrumento, que se determinan calibrando el aparato con sustancias de densidad conocida.

Este procedimiento permite obtener medidas de gran precisión y no está sujeto a la posibilidad de errores sistemáticos acumulativos, del tipo que pueden ocurrir en un aparato de dilución como el dilatómetro.

Las compresibilidades isotérmicas, κ , se han obtenido por un método directo, que consiste en medir los cambios de volumen de la sustancia con la presión, manteniendo la temperatura constante.

Algunos autores miden en un intervalo muy amplio de presiones, con objeto de obtener la variación de la compresibilidad con la presión; utilizando las ecuaciones de Tait² o de Hudleston³, - consiguen el valor de la compresibilidad extrapolada a presión cero. En nuestro trabajo, el intervalo de presiones estudiado es mucho menor, con lo que se consigue una variación lineal del volumen con la presión. Esto evita la extrapolación a presión cero y permite una mayor precisión en la zona estudiada.

Las medidas de presión de vapor se han realizado siguiendo - un método dinámico, ya que el estático presenta el inconveniente

de no proporcionar información acerca de la composición de la fase gaseosa. Como técnica experimental se ha utilizado la ebullometría, con la que se obtienen valores de presión de vapor a temperatura constante, y datos de la composición a través del análisis de las fases líquida y vapor.

A continuación se describen las técnicas experimentales utilizadas.

2.2.- VOLUMEN DE EXCESO

1.- *Descripción del aparato.*

a) Densímetro

Se ha utilizado un densímetro digital ANTON PAAR, que consta de una célula de medida, tipo DMA 601, y una unidad de lectura electrónica, tipo DMA 60, separadas entre sí para permitir una mejor termostatización de la célula.

El oscilador o tubo de muestra del DMA 601 está contenido en un cilindro de vidrio de doble pared. El espacio entre el tubo de muestra y la pared interna del cilindro está lleno de un gas de alta conductividad térmica, con objeto de facilitar un rápido equilibrio entre la temperatura de la muestra y la del líquido termostático que fluye por la camisa externa del cilindro.

En el interior del cilindro hay un tubo capilar para la determinación exacta de la temperatura de la célula de medida por medio de un sensor de temperatura, un termistor en nuestro caso. Este tubo capilar tiene una pared muy delgada para asegurar una buena transferencia de calor.

El DMA 60 tiene 8 dígitos de salida y está conectado a una calculadora HP 97S que recibe los datos y los procesa.

b) Sistema de detección, control y medida de la temperatura.

Para medir la densidad con exactitud hay que controlar rigurosamente la temperatura de la célula. Para ello se utiliza un

termostato cuya temperatura se regula por medio de un termómetro de contacto; éste acciona un relé de tiratrón que controla una resistencia de calentamiento.

Para la refrigeración del termostato, a aquellas temperaturas en que sea necesaria, se utiliza un criostato LAUDA TK 30-D con dietilenglicol.

En la figura 2.1a se esquematiza el montaje utilizado para el sistema de detección de temperatura. Sus componentes son los de un puente de Wheatstone que registra las variaciones de temperatura de la célula. El puente está formado por:

R_h : helipot de $10000 \pm 5\%$

R_1, R_2 : cajas de resistencia de 1, 10, 100 y 1000Ω , con una tolerancia de $\pm 0.1\%$.

R_a : resistencia de protección para evitar corrientes superiores a 1mA, perjudiciales para el montaje.

F_1 : fuente estabilizada de 1-20V en cc.

R_i : termistor de $100000 \pm 1.5\%$ a 25°C , con una disipación de $1\text{mV}/^\circ\text{C}$ en aire y un coeficiente de variación de resistencia con la temperatura de -4.6% .

RGP es un registro gráfico potenciométrico Hewlet-Packard, modelo 7100 B, utilizado a una sensibilidad de 1mV en todo el intervalo de escala.

El RGP registra asimismo las variaciones de la temperatura del aire en las proximidades del densímetro, mediante un montaje totalmente análogo al anterior, y utilizando una sensibilidad de 100mV.

En las condiciones de utilización se ha calibrado la respuesta de los termistores en el RGP, obteniéndose unos valores de

$$\begin{array}{ll} 7 \times 10^{-4} & \text{grados /mm para } R_i \\ 0.1 - & \text{" " para } R_{\text{aire}} \end{array}$$

En consecuencia se ha comprobado que en óptimas condiciones

de termostatación, se controla la temperatura de la célula con $\pm 1 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$.

La temperatura ambiente se mantiene constante en $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ mediante un acondicionador de aire, para que su variación no modifique la lectura del densímetro.

2.- Preparación de mezclas.

La obtención de valores precisos de v^E a partir de medidas de densidad requiere un conocimiento exacto de la composición de las mezclas y, por tanto, una preparación rigurosa de las mismas. La principal dificultad para ello radica en el control y tratamiento cuantitativo de la fase vapor en el matraz utilizado en la preparación de las mezclas.

Con este objeto se han propuesto distintos métodos^{4,5,6,7}. El que se ha utilizado hace uso de un matraz, parecido al diseñado por Takenaka y col⁸, en el que no se utiliza mercurio ni tapones, que podrían producir errores atrapando líquido.

a) Descripción del matraz y procedimiento operacional.

Se han fabricado matraces, en vidrio Pyrex y con una capacidad aproximada de 10cm^3 , según el esquema de la figura 2.1b.

T es un cierre de teflón que encaja perfectamente en el tubo B (de 4mm de diámetro interno). E es un ligero ensanchamiento en la parte inferior de B, G es un estrechamiento de 3mm de diámetro y A es un agitador magnético recubierto de vidrio.

El primer líquido se introduce en el matraz utilizando una jeringa hipodérmica. La aguja es recta y lleva ajustada una pequeña pieza de teflón, P, cuyo objeto es evitar el contacto de la aguja con las paredes.

Una vez introducido el primer componente en el matraz, éste se deja abierto un cierto tiempo (aproximadamente una hora) para que se alcance el equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica, esto es, la fase vapor se sature en el componente. Después se pesa el matraz bien cerrado y a continuación se introduce lenta-

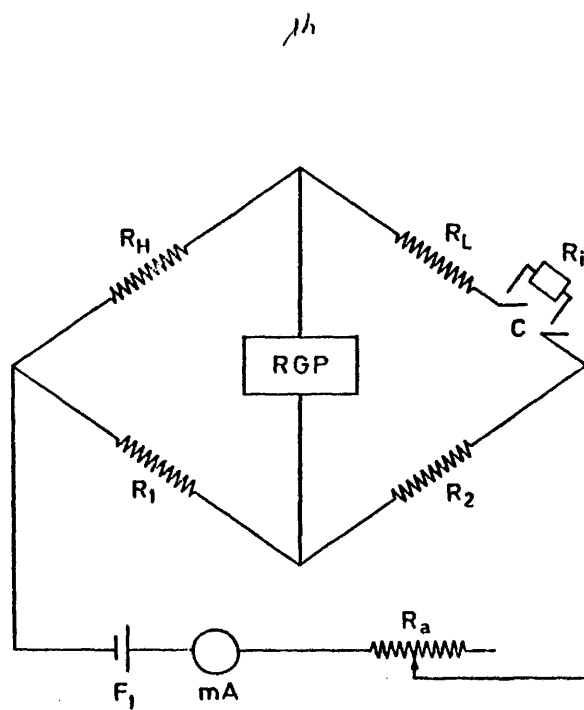


FIG. 2.1 a

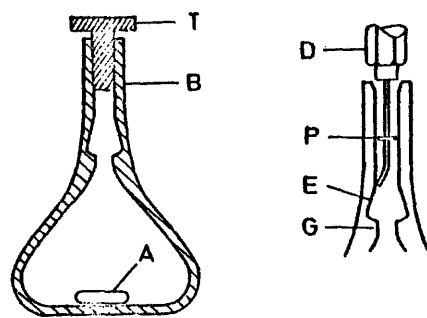


FIG. 2.1 b

mente el segundo líquido en el ensanchamiento F, mediante una aguja ligeramente doblada para que su extremo toque la pared. De esta forma el líquido resbala por la pared y baja a través del estrechamiento con un flujo cilíndrico. En este proceso el vapor del primer componente es absorbido por el segundo líquido y llevado de nuevo a la fase líquida, con lo que la masa obtenida del primer componente es mucho más fiable.

Pesando de nuevo el matraz bien cerrado se pueden conocer las masas de ambos componentes, utilizando las correcciones adecuadas.

Los matraces utilizados, con el agitador magnético incluido, se han calibrado con agua bidestilada para conocer exactamente su volumen.

Para las pesadas se ha utilizado una balanza electrónica - METTLER HL52, que aprecia 5×10^{-5} g.

b) Cálculo de la fracción molar.

Para el cálculo de las fracciones molares se definen:

- w_0 : Pesas que equilibran en la balanza al matraz vacío.
- w_1 : " " " al matraz con el componente 1.
- w_2 : " " " " " con ambos componentes.
- σ_a : Densidad del aire a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- ρ_M : Densidad de las pesas a temperatura ambiente.
- g_1^L : Peso del componente 1 en fase líquida.
- g_1^V : " " " 1 " " vapor.
- g_2^L : " " " 2 en fase líquida
- g^V : Peso de ambos componentes en fase vapor.
- g^L : " " " " " en fase líquida.
- V : Volumen del matraz.

Considerando el empuje del aire tenemos:

$$(w_1 - w_0) (1 - \sigma_a / \rho_M) = g_1^L + g_1^V - V \sigma_a \quad (2.2)$$

$$(w_2 - w_0) (1 - \sigma_a / \rho_M) = g^L + g^V - V \sigma_a \quad (2.3)$$

g_1^V se calcula con la presión de vapor del líquido a temperatura ambiente, suponiendo que el vapor se comporta idealmente. El volumen ocupado por la fase vapor de este componente se obtiene restando al volumen V el ocupado por el líquido, y éste último se calcula con su peso no corregido, $w_1 - w_0$, y su densidad a temperatura ambiente.

El valor de g^V es despreciable, puesto que el volumen entre el líquido y el cierre de teflón es muy pequeño.

Haciendo:

$$f = (1 - \sigma_a / \rho_M) \quad (2.4)$$

se obtiene de las ecuaciones (2.2) y (2.3)

$$g_1^L = f (w_1 - w_0) + V \sigma_a - g_1^V \quad (2.5)$$

$$g_2^L = f (w_2 - w_0) + g_1^V \quad (2.6)$$

Las fracciones molares se determinan, conocidos g_1^L y g_2^L , con la expresión:

$$x_1 = (g_1^L / M_1) / (g_1^L / M_1 + g_2^L / M_2) \quad (2.7)$$

3.-Método operatorio.

a) Calibrado del densímetro.

Para cada sistema se ha realizado el calibrado midiendo los periodos de las sustancias puras, cuya densidad se ha determinado a varias temperaturas por un método picnométrico descrito más adelante.

El calibrado se repite al comienzo de cada nueva serie de

medidas.

El procedimiento para medir el periodo es similar al utilizado en el caso de las mezclas y se describe a continuación.

b) Determinación de la densidad.

Una vez alcanzada en el densímetro la temperatura de medida, se lee e imprime el periodo del aire durante unos quince minutos para asegurarse de que permanece constante.

Mediante una jeringa se llena la célula con el líquido, introduciendo éste lentamente para que no queden burbujas de aire, que impedirían la estabilización de la lectura del periodo. Cuando la célula está completamente llena, se cierra la abertura superior de la misma con teflón para evitar la evaporación durante el proceso de medida. En la abertura inferior se deja la jeringa para que haga de cierre.

La evolución de la temperatura de la célula puede seguirse en el registro gráfico. Cuando ha transcurrido el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio térmico, indicado por la constancia del periodo en $\pm 1 \times 10^{-7}$, se leen e imprimen varias medidas del periodo, la densidad y el volumen de exceso.

Al final de la medida, el líquido se extrae mediante la jeringa, y la célula se limpia con un disolvente. Mediante una pequeña bomba se impulsa aire a través de la célula para secarla, hasta que el valor del periodo permanece constante e igual al periodo del aire previamente medido.

4.- *Medida de la densidad de las sustancias puras.*

La densidad de las sustancias puras se ha medido a 25, 35, 45 y 60°C mediante un método picnométrico.

Los picnómetros, contruidos en vidrio Pyrex y capilares de precisión, se han calibrado con agua bidestilada haciendo la reducción de pesadas a vacío. Las alturas alcanzadas por el líquido en el capilar se han medido con un catetómetro de precisión con relación a una marca de referencia, una vez estabilizada la tempe

ratura en el termostato. La cantidad de sustancia se conoce por - diferencia de pesadas entre el picnómetro lleno y vacío.

2.3.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA

1.- *Descripción del aparato.*

Las medidas experimentales se han efectuado en una instalación que consta de:

- a) Sistema de vacío.
- b) Sistema de presión, formado por las cámaras de presión y un manómetro de precisión.
- c) Sistema de regulación de la temperatura y catetómetro eléctrico de precisión.

a) Sistema de vacío

La línea general de vacío está formada por dos ramas; en una se desgasifican las sustancias y en la otra se cierran los - piezómetros después de haberles trasvasado la sustancia de las ampollas.

i) Llenado de ampollas.

El dispositivo utilizado para esta operación se muestra en la figura 2.2a.

La sustancia a desgasificar se introduce en el depósito B, que se cierra a la llama por el estrangulamiento L. Mediante - sucesivas congelaciones y descongelaciones, en número que depende de las características de la sustancia, se desprende el aire que ésta tiene absorbido, aire que se extrae abriendo las llaves C y F.

Una vez desgasificada la sustancia, se destila al depósito D enfriando éste lentamente, y, después de hacer vacío y des - congelar por última vez, se puede recoger el líquido en las ampo -

llas A, mediante un proceso similar al utilizado para pasar de B a D.

Cuando las ampollas contienen la cantidad de líquido deseado, se conectan al sistema de vacío, al que están unidas mediante un cono esmerilado E, y se cierran a la llama con un soplete por el estrangulamiento H.

Después, limpios y secos el cono esmerilado y el resto de la ampolla, se pesan para que, por diferencia con el peso de la ampolla vacía, podemos conocer la cantidad de sustancia.

Las ampollas, de vidrio Pyrex y capacidad variable de 6 a 11cm³ entre el estrangulamiento y la zona de rotura, r, se llenan con cantidades distintas para poder cubrir todo el rango de fracciones molares.

ii) Llenado de piezómetros.

El piezómetro utilizado, figura 2.2b, es análogo al usado por Díaz Peña y McGlashan⁹. Es de vidrio Pyrex y consta de dos ramas, una de aproximadamente 0.9cm de diámetro interno en la que se aloja el líquido, y otra formada por un capilar perfectamente calibrado, de unos 0.75mm de diámetro. La rama capilar, unida a la línea de vacío por un cono esmerilado G, termina en un ensanchamiento, A, en el que se recoge el mercurio desplazado al aumentar la temperatura.

El piezómetro se llena mediante el montaje indicado en la figura 2.3.

Después de hacer vacío, se introduce mercurio del depósito A aplicando una sobrepresión con la pera de goma P. Este mercurio se solidifica con nitrógeno líquido y actúa de cierre.

Mediante los imanes B y C se rompen las ampollas por su zona de rotura, cayendo el líquido por el estrangulamiento al piezómetro. Se congela éste y se calientan ligeramente las ampollas para asegurarse de que no quede nada de líquido en las mismas. Después se cierra a la llama por el estrangulamiento.

Una vez cerrado el piezómetro, se deja que descongele la mezcla, que se homogeneiza con un muelle, y se completa el vo-

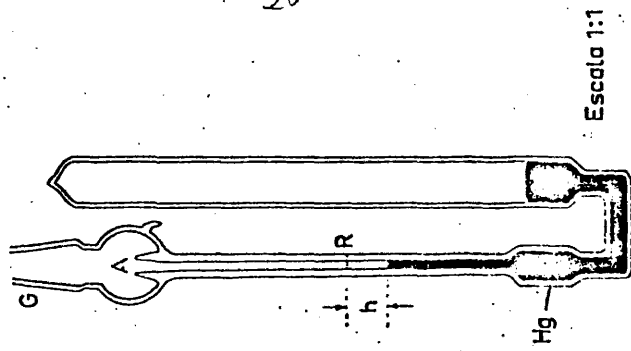


FIG. 2. 2b

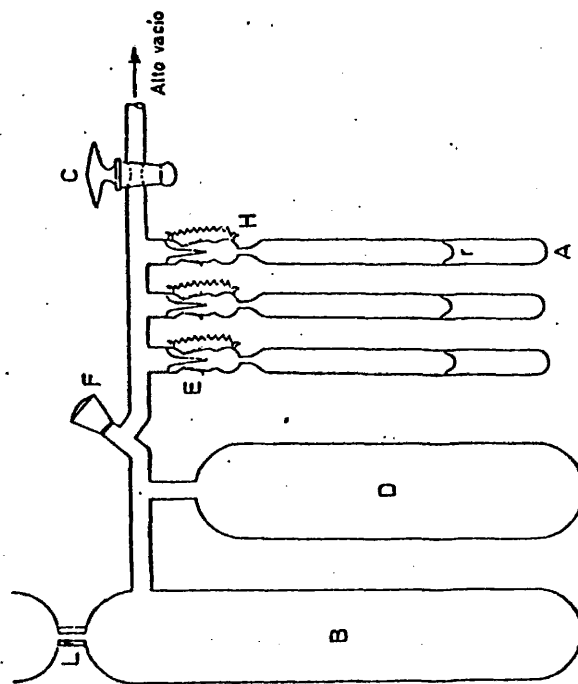


FIG. 2.2a-Llenado de ampollas

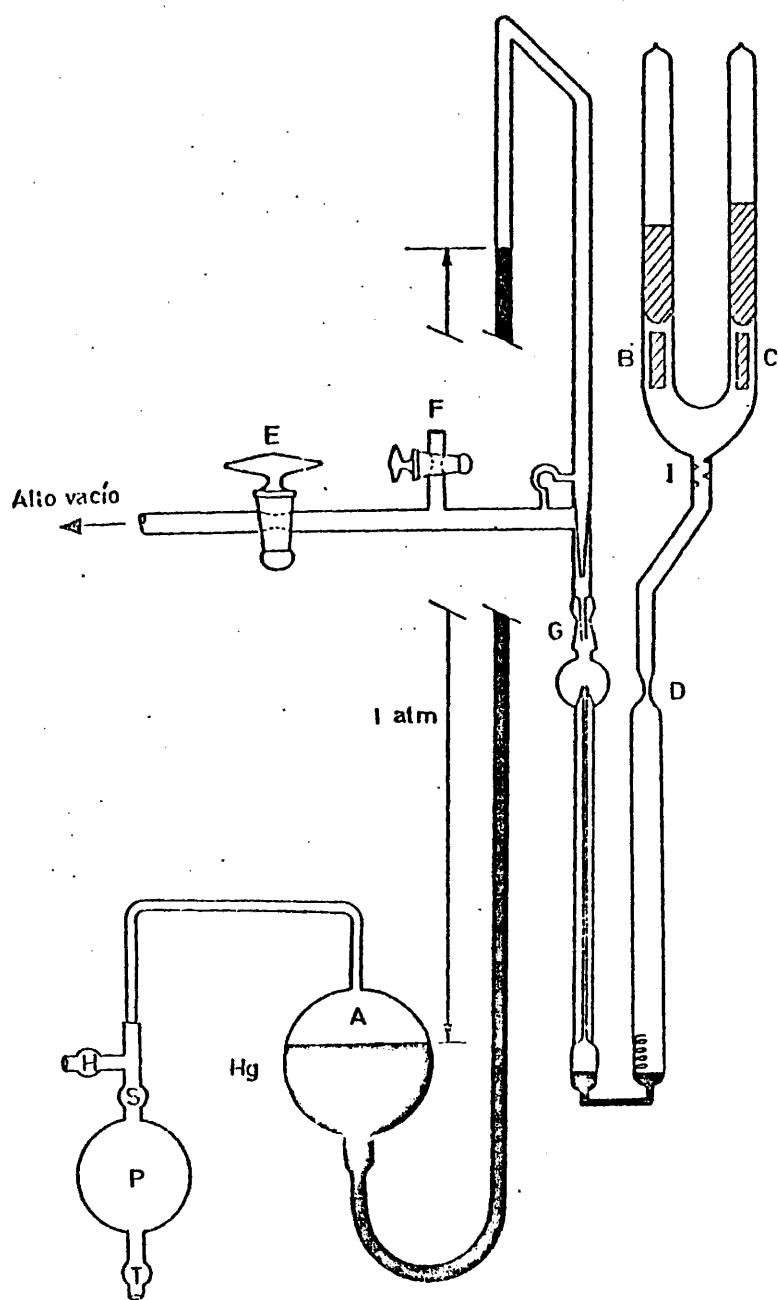


FIG. 2.3.-- Llenado del piezómetro

lumen total añadiendo mercurio del depósito A. Eliminando el vacío mediante la entrada de aire a través de la llave F, se puede retirar el piezómetro lleno.

b) Sistema de presión.

Las cámaras de presión, en las que se introducen los piezómetros, son prismas cuadrangulares de bronce, figura 2.4, con dos ventanas longitudinales, V, a través de las cuales se puede observar el capilar del piezómetro. El interior de la cámara consta de dos cavidades cilíndricas comunicadas entre sí y construidas de forma que la holgura entre sus paredes y el piezómetro sea mínima.

Las cámaras se llenan de agua para conseguir un buen contacto térmico con el piezómetro y se cierran herméticamente por su parte superior con una tapa que tiene una junta de teflón y un orificio central, B, conectado mediante un tubo de cobre al manómetro BUNDENBERG GAUGE CO LTD. Este manómetro está graduado de 0 a 40 atm., con intervalos de 0.2 atm.

La presión en las cámaras se consigue con una botella de nitrógeno comprimido.

c) Regulación de la temperatura y catetómetro.

Para regular la temperatura se ha utilizado un termostato perfectamente aislado, con una ventana de vidrio para poder observar las cámaras y los capilares de los piezómetros. Una resistencia de calefacción está conectada a un relé de tiratrón y a un termómetro de contacto. Este último actúa como regulador de la temperatura, y para controlar ésta se utilizan termómetros de precisión con divisiones de 0.01°C .

Para medir la variación de la altura del menisco de mercurio con la presión se utiliza un catetómetro de precisión, que se desplaza mediante un motor eléctrico. El catetómetro, calibrado a 20°C , permite apreciar variaciones de altura de hasta una centésima de milímetro.

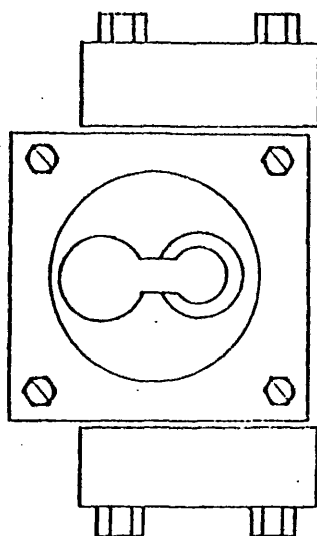
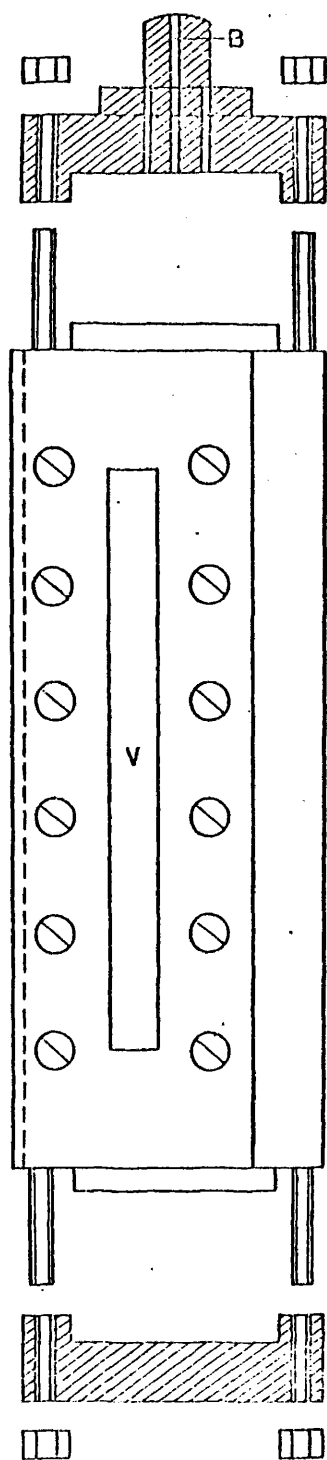


FIG. 2.4.—Cámara de presión

2.- Método operatorio.

Una vez lleno el piezómetro con la sustancia a medir, se enrasa el mercurio en la parte superior del capilar a presión atmosférica y a la temperatura más baja de medida.

El piezómetro se introduce en la cámara de presión, y ésta, después de llenarse de agua, se coloca dentro del termostato.

Para las diferentes presiones aplicadas, y una vez estabilizada la temperatura, se miden las alturas del menisco de mercurio y de la señal de referencia R. El intervalo de presiones es de 0 a 2MPa y para evitar errores debidos a fenómenos de inercia, las medidas se efectúan aumentando primero la presión hasta 2MPa y disminuyéndola luego hasta 0. Cada vez que se varía la presión es necesario esperar unos minutos antes de efectuar la lectura, pues la compresión o expansión hacen variar la temperatura del piezómetro.

Para cada temperatura se han realizado al menos 12 medidas experimentales en todo el intervalo de presiones aplicado.

Para medir a otra temperatura es necesario enrasar de nuevo el mercurio del capilar, operación que se puede realizar, sin sacar la cámara del baño, calentando algunos grados por encima de la temperatura de medida.

Una vez efectuadas las medidas a todas las temperaturas, se saca el piezómetro de la cámara y se lavan, secan y pesan por separado el mercurio desplazado en la esfera y el que queda en el piezómetro.

3.- Calibrado del capilar del piezómetro.

En todos los capilares de precisión utilizados, de la marca VERIDIA, se ha comprobado la constancia de la sección midiendo la longitud de una gota de mercurio introducida en el capilar; ésta debe permanecer constante al desplazar la gota de mercurio.

La sección se ha calculado extrayendo y pesando la gota, mediante la ecuación:

$$A = w / \rho l \quad (2.8)$$

en la que w es el peso de la gota de mercurio, ρ su densidad y l la longitud de la gota en el capilar, medida con un catetómetro.

Los capilares han sido calibrados varias veces, tomando como sección la media de las medidas.

Puede comprobarse que, aunque las medidas experimentales se realizan a temperaturas distintas de la de calibrado, no se comete error apreciable al considerar constante la sección del capilar. En efecto, suponiendo el vidrio homogéneo e isótropo, se puede calcular la variación de la sección A con la temperatura mediante la expresión:

$$A_T = A_0 (1 + 2\alpha_g \Delta T/3) \quad (2.9)$$

en la que α_g es el coeficiente de dilatación cúbica del vidrio Pyrex, A_0 y A_T son las secciones del capilar a las temperaturas más baja y más alta, e ΔT la diferencia de temperaturas extremas, en nuestro caso 35°C .

Se obtiene con estos datos un aumento en la sección del capilar del 0.025%, que está dentro del error experimental de las medidas de κ_T .

2.4.- PRESIONES DE VAPOR.

1.- *Descripción del aparato.*

Las medidas se han efectuado en un aparato cuyo diseño sigue fundamentalmente las ideas de Brown¹⁰. A continuación se describen brevemente sus partes más importantes.

a) Sistema manométrico.

Consta de tres manómetros y está representado en la figura

2.5.

El manómetro de precisión M_1 , termostatzado, permite efectuar medidas de presión por diferencias de altura; sus ramas, que están en la misma vertical para evitar desplazamientos angulares del catetómetro al enfocar los meniscos, se hallan conectadas al sistema de vacío y al ebulómetro.

La función del manómetro M_2 es poner el sistema a una presión que sea aproximadamente la deseada; mediante el manómetro M_3 , conectado por una de sus ramas al balón B, se pueden hacer pequeñas correcciones en la presión del ebulómetro.

b) Ebulómetro.

Está conectado al resto del aparato a través del refrigerante R_2 y su esquema general se da en la figura 2.6.

Consta de un recipiente de mezcla VM, recubierto de amianto (indicado con trazo grueso en la figura) para evitar pérdidas de calor, que lleva dos resistencias, una externa, que sirve para poner la mezcla en ebullición, y otra interna, que evita ebulliciones tumultuosas.

En la cámara S, provista de un pozo termométrico P, donde se introduce la soldadura caliente del termopar, se produce la separación de las fases líquida y vapor en equilibrio. La primera cae al vaso L, y la segunda, después de ser condensada en R_1 , al V.

Se establece un proceso de reciclaje continuo, puesto que los vasos de toma de muestra L y V se llenan ambos por su parte inferior con objeto de renovar completamente el líquido, que una vez que rebosa, va de nuevo al recipiente VM.

Para proceder a la toma de muestras una vez se ha alcanzado el equilibrio, se aíslan los vasos L y V del resto del ebulómetro mediante los imanes I_1 e I_2 .

c) Regulación de la temperatura.

Para conocer la temperatura se ha utilizado un termopar de cobre-constantan con cinco soldaduras, previamente calibrado. La soldadura caliente va, como ya se ha indicado, al pozo termométrico

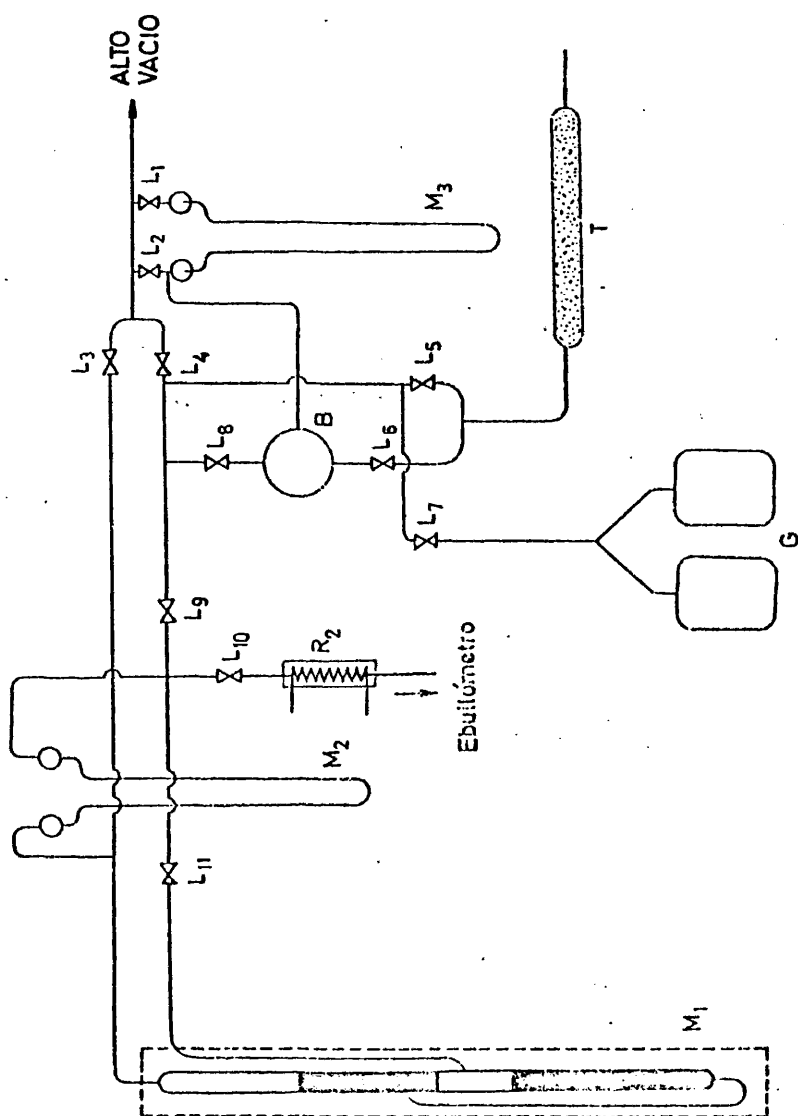


FIG. 2.5 - ESQUEMA DE VACIO Y MANOMETRICO

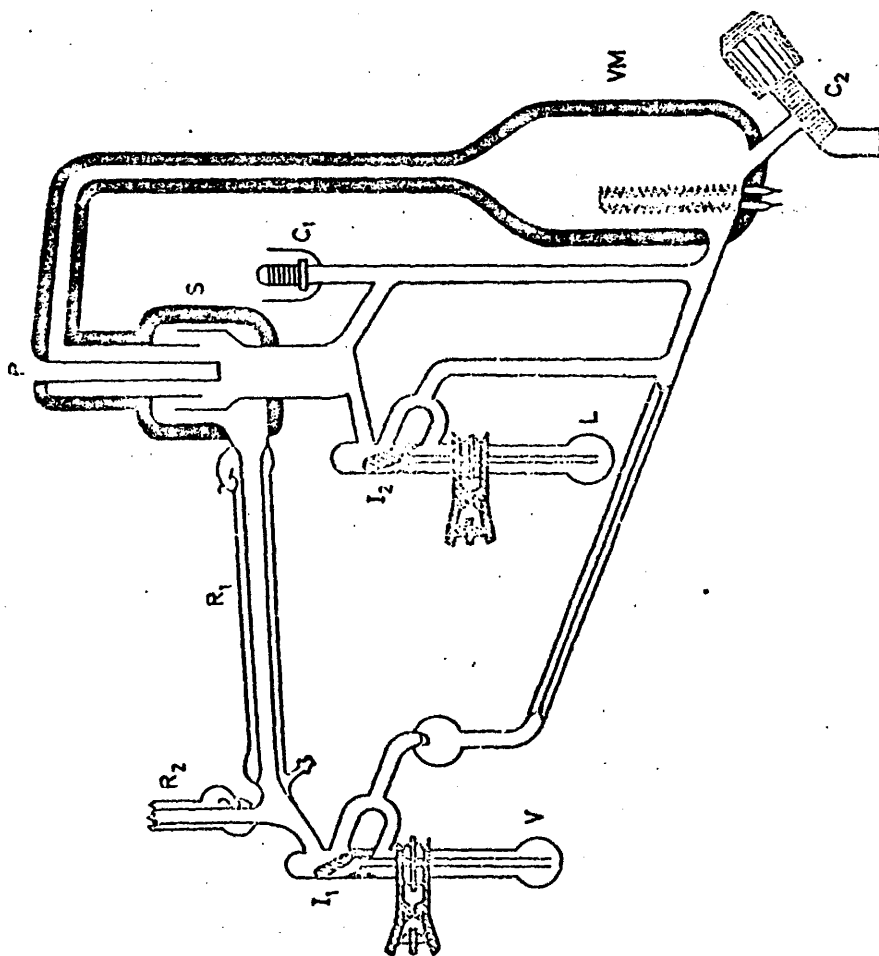


FIG. 2.6 — EBULLOMETRO

co P, y la fría a un vaso Dewar que contiene una mezcla de referencia hielo + agua, a 0°C.

En serie con el circuito se intercala un potenciómetro VERNIER, con un galvanómetro KIPP A-70-1774, de sensibilidad 0.5µV, y como pila de referencia se utiliza una WESTON-CAMBRIDGE cuyo potencial es de $1.01860 \pm 5 \times 10^{-5} \text{V}$ a 20°C.

Para la medida de la temperatura por medio de los termopares de cobre-constantan, Adams¹¹ ha elaborado unas tablas que nos dan la fuerza electromotriz, E_A , correspondiente a cada temperatura.

La desviación en la medida de la f.e.m., ΔE , será la diferencia entre la f.e.m. leída en el potenciómetro y la correspondiente E_A . Los valores de ΔE , proporcionados por el calibrado, están relacionados con E_A por la expresión:

$$\Delta E = \frac{E_{\text{obs}}}{n} - E_A \quad (2.10)$$

donde n es el número de soldaduras del termopar.

Esta relación permite calcular E_{obs} para la temperatura a la que se quiere realizar la experiencia.

2.- Determinación de la composición.

La composición de las fases líquida y vapor de los sistemas estudiados se ha determinado por medidas de sus índices de refracción a temperatura constante. Se ha utilizado un refractómetro - BAUSCH-LOMB, con lámpara de Na como fuente luminosa monocromática.

Los índices de refracción se han medido a 30°C, y la temperatura se ha controlado, con una precisión de 0.05°C, reciclando agua procedente de un termostato.

Para relacionar los índices de refracción con la composición, se ha efectuado un calibrado previo, midiendo los índices de mezclas de composición conocida. La preparación de estas mezclas se ha descrito anteriormente.

Se puede calcular la composición de una mezcla midiendo su -

índice de refracción y utilizando los coeficientes del ajuste proporcionados por el calibrado.

3.- Medida de la presión.

La presión se mide, una vez alcanzado el equilibrio, aislando el manómetro M_1 y leyendo la diferencia de alturas mediante un catetómetro.

Para universalizar las medidas experimentales, se han reducido todos los valores de presión a condiciones standard, es decir, a 0°C y aceleración de la gravedad $g_0 = 980.665 \text{ cm.sg}^{-2}$.

La presión standard, h_0 , está relacionada con la presión medida en el catetómetro, h_1 , mediante la expresión:

$$h_0 = h_1 \cdot f \quad (2.11)$$

La magnitud f , que incluye todas las correcciones necesarias para reducir la presión a valores standard, está tabulada¹² para las condiciones del montaje experimental descrito.

4.- Método operatorio.

Por el cierre C_1 se llena el ebullómetro con el componente 1 y se miden sus presiones de vapor a distintas temperaturas. Después se añade componente 2 y se mide la presión de vapor de la mezcla a temperatura constante.

Para efectuar la medida se fija la temperatura, como se ha indicado anteriormente, y se hace alto vacío a la rama superior del manómetro M_1 . Se pone el sistema a una presión aproximada a la de equilibrio mediante el manómetro M_2 y se conectan las dos resistencias del vaso VM, hasta que el líquido recicla uniformemente. Para conseguir la temperatura de medida se hacen correcciones mediante el balón B_1 introduciendo aire o haciendo vacío.

Una vez alcanzado el equilibrio (el tiempo requerido depende del sistema, oscilando entre 3 y 4 horas), se aísla el manómetro

M_1 , se independizan los vasos de toma de muestra L y V con los -
cierres magnéticos y se corta el calentamiento.

Realizadas estas operaciones se mide la presión, se pone el
ebullómetro a presión atmosférica y se enfrian los vasos de mues-
tra con una mezcla agua + hielo, con el fin de evitar alteracio-
nes en la composición, sobre todo en la fase líquida, que está a
la temperatura de medida. Tomando muestras de los vasos se mide -
su índice de refracción.

Para efectuar una nueva medida se introduce más componente 2
en el ebullómetro y se repiten las operaciones descritas. Cuando
se alcanza una fracción molar superior a 0.5 se vacía el ebullóme-
tro y se llena con el componente 2, midiendo el otro intervalo de
fracciones molares.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- KRATKY, O., LEOPOLD, H., STABINGER, H.: *Angew. Phys.*, 27, 273, (1969).
- 2.- TAIT, P. G.: "*Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger*", Vol. II, (1888).
- 3.- HUDLESTON, L. J.: *Trans. Faraday Soc.*, 33, 97, (1937).
- 4.- WOOD, S. E., BRUSIE, J. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1891, (1943).
- 5.- RADOJKOVIC, J., TASIC, A., DJORDJEVIC, B., GROZDANIC, D.: *J. Chem. Thermodynamics*, 8, 1111, (1976).
- 6.- GOATES, J. R., OTT, J. B., MOELLMER, J. F.: *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 249, (1977).
- 7.- GOATES, J. R., OTT, J. B., GRIGG, R. B.: *J. Chem. Thermodynamics*, 11, 497, (1979).
- 8.- TAKENAKA, M., TANAKA, R., MURAKAMI, S.: *J. Chem. Thermodynamics*, 12, 849, (1980).
- 9.- DIAZ PEÑA, M., McGLASHAN, M. L.: *Trans. Faraday Soc.*, 55, 2018, (1959).
- 10.- BROWN, I.: *Aust. J. Sci. Res.*, A5, 530, (1952).
- 11.- "*International Critical Tables*", McGraw-Hill, New York, London, (1928).
- 12.- RODRIGUEZ CHEDA, D.: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1969).

**CAPITULO III.-DEDUCCION DE FORMULAS
Y CALCULO DE ERRORES**

3.1.- DEDUCCION DE FORMULAS

1.- Densidad.

De la expresión 2.1 se obtiene para la densidad de la mezcla

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_2) (\tau^2 - \tau_1^2)}{(\tau_1^2 - \tau_2^2)} + \rho_1 \quad (3.1)$$

donde ρ_1 , ρ_2 , y τ_1 , τ_2 son las densidades y periodos de las sustancias puras respectivamente; τ es el periodo de la mezcla.

2.- Compresibilidad isotérmica.

Esta magnitud viene definida por la expresión

$$\kappa_T = - V^{-1} \left(\partial V / \partial p \right)_T \quad (3.2)$$

La magnitud que se mide es la variación de la altura del menisco de mercurio con la presión, $(\partial h / \partial p)_T$, que resulta de los efectos de la presión sobre el volumen de líquido del piezómetro, V_L , el volumen del mercurio de cierre, V_{Hg} , y el del vidrio del piezómetro.

Para una presión aplicada p , debe cumplirse

$$V_L + V_{Hg} = V_R + A \cdot h \quad (3.3)$$

donde V_R es el volumen del piezómetro hasta una marca de referencia R (figura 2.2b), h es la altura del menisco sobre la marca y A es la sección del capilar.

Derivando 3.3 respecto a p , a temperatura constante, dividiendo por V_L y recordando la definición de compresibilidad queda

$$-\kappa_T - (V_{Hg}/V_L) \kappa_{Hg} = (1/V_L) (\partial V_R / \partial p)_T + (A/V_L) (\partial h / \partial p)_T + (h/V_L) (\partial A / \partial p)_T \quad (3.4)$$

siendo κ_T y κ_{Hg} las compresibilidades del líquido y del mercurio.

Suponiendo el vidrio homogéneo e isotrópico se pueden calcular los términos $(\partial V_R/\partial p)_T$ y $(\partial A/\partial p)_T$ a partir de la teoría de la elasticidad

$$\begin{aligned}(\partial V_R/\partial p)_T &= -V_R \cdot \kappa_g \\ (\partial A/\partial p)_T &= -2 A \kappa_g/3\end{aligned}\quad (3.5)$$

Sustituyendo (3.3) y (3.5) en (3.4) se obtiene finalmente

$$\kappa_T = -\frac{A}{V_L} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \frac{V_{Hg}}{V_L} \kappa_{Hg} + \left(1 - \frac{V_{Hg}}{V_L} - \frac{1}{3} \frac{hA}{V_L}\right) \kappa_g \quad (3.6)$$

A , h y $(\partial h/\partial p)_T$ son magnitudes que se miden experimentalmente.

V_L se calcula para los componentes puros a partir de su peso y densidad. Para las mezclas vale:

$$V_L = V_1 + V_2 + V^E \quad (3.7)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes de los componentes puros y V^E el volumen de exceso.

La compresibilidad isotérmica del mercurio, κ_{Hg} , se obtiene mediante la ecuación dada por Díaz Peña y McGlashan¹.

$$\kappa_{Hg} = 3.97 \times 10^{-6} + 5.0 \times 10^{-9} t \quad \text{atm}^{-1} \quad (3.8)$$

La compresibilidad del vidrio Pyrex, κ_g , se calcula mediante la ecuación^{2,3,4}:

$$\kappa_g = 2.96 \times 10^{-6} + 5.8 \times 10^{-10} t \quad \text{atm}^{-1} \quad (3.9)$$

El volumen de mercurio, V_{Hg} , es diferente a cada temperatura,

porque las medidas se realizan sin sacar el piezómetro de las cámaras de presión y en el calentamiento entre dos temperaturas sucesivas parte del mercurio se desplaza a la esfera A del piezómetro (figura 2.2b).

El volumen a una temperatura t lo podemos conocer mediante la fórmula⁵

$$V_{Hg} = w_p / \rho_t^{Hg} + w_A - (w_A / \rho_f^{Hg})(t - t_i) + (h_i - h_f) A (t - t_i) / (t_f - t_i) - (h_i - h) A \quad (3.10)$$

en función de los pesos de mercurio en el piezómetro, w_p , y en la esfera, w_A , ambos determinados al final de las experiencias, así como de las alturas del menisco de mercurio en el capilar a las temperaturas inicial, h_i , final, h_f y temperatura de la experiencia, h .

La densidad del mercurio a las distintas temperaturas se obtiene con la ecuación⁶

$$\rho_{Hg} = 13.5951 / (1 + 1.81456 \times 10^{-4} t + 9.205 \times 10^{-9} t^2 + 6.608 \times 10^{-12} t^3 + 6.732 \times 10^{-14} t^4) \text{ g.cm}^{-3} \quad (3.11)$$

3.- Variación del volumen con la presión $(\partial v / \partial p)_T$.

La variación del volumen molar del líquido con la presión, a temperatura constante, se obtiene a partir de la ecuación (3.6) y viene dada por

$$(\partial v / \partial p)_T = (A/n) (\partial h / \partial p)_T + (V_{Hg}/n) \kappa_{Hg} - (V_L/n + V_{Hg}/n - hA/3n) \kappa_g \quad (3.12)$$

Esta magnitud tiene la ventaja, para el caso de mezclas, de no estar afectada por el volumen de exceso, ya que éste aparece

como una corrección a través del término $V_L \kappa_g / n$, siendo su valor $v^E \kappa_g / n$ despreciable.

4.- Funciones de exceso.

a) Volumen molar de exceso v^E .

Para una mezcla de dos componentes viene dado por

$$v^E = v - x_1 v_1 - x_2 v_2 \quad (3.13)$$

donde v_1 y v_2 son los volúmenes molares de los componentes puros y x_1 , x_2 sus fracciones molares.

De (3.13) se obtiene la expresión.

$$v^E = (x_1 M_1 + x_2 M_2) / \rho - x_1 M_1 / \rho_1 - x_2 M_2 / \rho_2 \quad (3.14)$$

que nos permite calcular v^E midiendo la densidad, ρ , de la mezcla de composición x_1 . M_1 , M_2 y ρ_1 , ρ_2 son los pesos moleculares y densidades de los componentes puros.

b) Variación de v^E con la presión $(\partial v^E / \partial p)_T$.

Se obtiene esta magnitud derivando (3.13) respecto a la presión, a temperatura constante:

$$(\partial v^E / \partial p)_T = (\partial v / \partial p)_T - x_1 (\partial v_1 / \partial p)_T - x_2 (\partial v_2 / \partial p)_T \quad (3.15)$$

En esta ecuación se observa que para el cálculo de $(\partial v^E / \partial p)_T$ no es necesario conocer el volumen de exceso, salvo la corrección mencionada en el apartado 3.1, subapartado 3.

c) Compresibilidad isotérmica de exceso κ_T^E .

Según Prigogine⁷ se obtiene esta magnitud restando a la

compresibilidad de la mezcla real la compresibilidad de una disolución hipotética de v^E nulo.

$$\kappa_T^E = \kappa_T - (x_1 v_1 \kappa_{1T} + x_2 v_2 \kappa_{2T}) / (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (3.16)$$

siendo κ_{1T} y κ_{2T} las compresibilidades isotérmicas de los componentes puros.

Sin embargo, (3.16) no corresponde con la expresión de la compresibilidad de exceso, que debería ser:

$$\kappa_T^E = -(v^E)^{-1} (\partial v^E / \partial p)_T \quad (3.17)$$

Orwoll y Flory⁸ definen κ_T^E como:

$$\kappa_T^E = -v^{-1} (\partial v^E / \partial p)_T = \kappa_T - (x_1 v_1 \kappa_{1T} + x_2 v_2 \kappa_{2T}) / v \quad (3.18)$$

que se obtiene de (3.15) dividiendo por el volumen molar de la mezcla real.

La compresibilidad de exceso definida de esta manera tampoco representa una verdadera función de exceso, pero se ha elegido en este trabajo porque es la más utilizada en la bibliografía.

d) Índice de refracción de exceso n^E .

A una temperatura dada se define como la diferencia entre el índice de refracción de una mezcla y el correspondiente considerando la mezcla con un comportamiento ideal.

$$n^E = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (3.19)$$

donde n es el índice de refracción de una disolución de fracción molar x_1 y n_1 , n_2 son los índices de refracción de los componentes puros.

e) Potencial químico de exceso μ^E .

A partir de la condición de equilibrio líquido-vapor para una mezcla binaria

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (3.20)$$

donde μ_i^V y μ_i^L son los potenciales químicos del componente i en la fase vapor y líquido respectivamente, se obtiene para el potencial químico de exceso⁹, suponiendo que la fase vapor no es ideal y que sigue una ecuación de estado del virial

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i = RT \ln \frac{py_i}{p_i^\circ x_i} + B_{ii}(p - p_i^\circ) - \int_{p_i^\circ}^p v_i^\circ dp + p \delta_{ij} y_j^2 \quad (3.21)$$

En esta expresión

γ_i = coeficiente de actividad del componente i.

x = fracción molar en la fase líquida.

y = fracción molar en la fase vapor.

p = presión de vapor de la disolución.

p_i° = presión de vapor del componente i puro.

B_{ii} = segundo coeficiente del virial.

v_i° = volumen molar del líquido i puro.

δ_{ij} es igual a

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (3.22)$$

siendo B_{ij} el segundo coeficiente del virial de interacción, que se calcula de forma aproximada con la regla de combinación

$$B_{ij} = \left[\frac{B_{ii}^{1/3} + B_{jj}^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (3.23)$$

Si se considera que el volumen molar es independiente de la presión

$$\int_{p_i^o}^p v_i^o dp \approx v_i^o (p - p_i^o) \quad (3.24)$$

se obtienen las siguientes fórmulas para los potenciales químicos de exceso de una mezcla binaria

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = RT \ln \left(\frac{py_1}{p_1^o x_1} \right) + (B_{11} - v_1^o)(p - p_1^o) + p \delta_{12} y_2^2 \quad (3.25)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = RT \ln \left(\frac{py_2}{p_2^o x_2} \right) + (B_{22} - v_2^o)(p - p_2^o) + p \delta_{12} y_1^2 \quad (3.26)$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo de potenciales químicos de exceso (o coeficientes de actividad) de mezclas binarias a bajas presiones, a partir de datos de presiones de vapor.

f) Función de Gibbs de exceso G^E .

Teniendo en cuenta que $G = \sum x_i \mu_i$, para la correspondiente magnitud de exceso de una disolución binaria queda:

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad (3.27)$$

3.2.- CALCULO DE ERRORES

Vamos a evaluar a continuación los errores cometidos en las magnitudes termodinámicas calculadas, a partir de los errores de las magnitudes medidas experimentalmente.

Suponiendo que

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

es una función de variables independientes, donde x_1, \dots, x_n son magnitudes aproximadas determinadas experimentalmente, utilizaremos para el cálculo del error absoluto máximo de la función la expresión¹⁰

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (3.28)$$

1.- Volumen de exceso.

a) Error en la densidad de las sustancias puras.

Se ha tomado como error en la densidad, medida por picnometría, el valor $\pm 1 \times 10^{-5}$, por ser esta la mayor desviación de las medidas experimentales.

b) Error en el periodo.

El error en el periodo se debe fundamentalmente a la variación de temperatura. La temperatura se controla con $\pm 1 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$, y esto produce un error en el periodo de $\pm 1 \times 10^{-7}$.

c) Error en la densidad.

Teniendo en cuenta que

$$\Delta \rho_1 = \Delta \rho_2$$

$$\Delta \tau = \Delta \tau_1 = \Delta \tau_2$$

y mediante las ecuaciones (3.1) y (3.28), se obtiene un error máximo para la densidad, en los tres sistemas estudiados, de:

$$\Delta \rho = \Delta \rho_1 + 25 \Delta \tau \quad (3.29)$$

El error en el periodo, menor de 1×10^{-7} , se traduce en - un error en la densidad menor de 10^{-5}g.cm^{-3} . Por tanto:

$$\Delta \rho \approx \Delta \rho_1 = \pm 1 \times 10^{-5} \text{g.cm}^{-3}$$

d) Error en la fracción molar.

Se puede comprobar facilmente que los errores de los términos V_a , g_1^V y f de las expresiones (2.5) y (2.6) son despreciables frente al error en la pesada, y por tanto

$$\Delta g_1^L = \Delta(w_1 - w_0)$$

$$\Delta g_2^L = \Delta(w_2 - w_0)$$

En la preparación de las mezclas de composición conocida, se ha utilizado una balanza que aprecia $5 \times 10^{-5} \text{g}$. El error en las diferencias de pesada es pues de 0.1mg y

$$\Delta g_1^L = \Delta g_2^L = 1 \times 10^{-4} \text{g}.$$

Tomando para los pesos moleculares los errores

$$\begin{array}{ll} \text{Bromobutano} & \dots\dots\dots \pm 1 \times 10^{-3} \\ \text{Benceno, tolueno y etilbenceno} & \dots\dots \pm 2 \times 10^{-4} \end{array}$$

se obtiene para el número de moles

$$n_1 = g_1^L / M_1 \quad \text{y} \quad n_2 = g_2^L / M_2$$

un error máximo de:

$$\Delta n_i < 1.5 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

Este valor se traduce en un error máximo para la fracción

molar de

$$\Delta x_1 = 4 \times 10^{-5}$$

e) Error en el volumen de exceso.

De la ecuación (3.14)

$$v^E = f(\rho_1, \rho_2, \rho, M_1, M_2, x_1)$$

Utilizando (3.28) y sustituyendo valores se obtiene para el error absoluto del volumen de exceso

$$\Delta v^E = 50\Delta x_1 + 100\Delta\rho + 100\Delta\rho_1 \quad (3.30)$$

Con los valores calculados de $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho$ e Δx_1 , se obtiene como error máximo en el volumen de exceso

$$\Delta v^E = 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

2.- Compresibilidad isotérmica.

a) Error en el volumen de líquido.

Consideraremos el caso de una mezcla, puesto que el error es mayor que para una sustancia pura. El error de V_L será:

$$\Delta V_L = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta v^E \approx \Delta V_1 + \Delta V_2 \quad (3.31)$$

donde se ha despreciado el error del volumen de exceso, ya que éste es muy pequeño comparado con V_1 y V_2 .

Los volúmenes de los líquidos se obtienen a partir de su peso y densidad; por tanto, sustituyendo en (3.31) se obtiene:

$$\Delta V_L = (\Delta g_1/g_1 + \Delta\rho_1/\rho_1) V_1 + (\Delta g_2/g_2 + \Delta\rho_2/\rho_2) V_2 \quad (3.32)$$

Como ya hemos indicado

$$\Delta g_1 = \Delta g_2 = 0.1 \text{ mg}$$

$$\Delta \rho_1 = \Delta \rho_2 = 1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$$

Sustituyendo estos valores en (3.32) se obtiene para el error del volumen

$$\Delta V_L < 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

b) Error en la sección del capilar.

Hemos tomado como error de la sección $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, ya que la desviación de la media obtenida en las medidas de calibrado fue siempre inferior a este valor.

c) Error en el número de moles.

Aunque el procedimiento de preparación de mezclas sea distinto al utilizado para medir volúmenes de exceso, el error más importante es, como en este caso, el cometido en la pesada.

Como se dedujo en el apartado 3.2, subapartado 1c,

$$\Delta n \leq 1.5 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

d) Error en la compresibilidad isotérmica.

Tomaremos como error en la compresibilidad isotérmica, $\Delta \kappa_T$, el debido al primer término de la ecuación (3.6), ya que los otros dos términos de esta ecuación son correcciones para tener en cuenta las compresibilidades del mercurio y del vidrio, y su error es despreciable. Así:

$$\Delta \kappa_T = \{ \Delta A/A + \Delta V_L/V_L + \Delta(\partial h/\partial p)_T / |(\partial h/\partial p)_T| \} \kappa_T \text{ atm}^{-1} \quad (3.33)$$

Sustituyendo valores se obtiene para el valor de $\Delta\kappa_T$ en función del error de la pendiente

$$\Delta\kappa_T = \{0.0005 + \Delta(\partial h/\partial p)_T / |(\partial h/\partial p)_T|\} \kappa_T \text{ atm}^{-1} \quad (3.34)$$

El error en la compresibilidad isotérmica es siempre inferior al 0.5%.

e) Error en la variación del volumen con la presión.

Considerando despreciable el error de los dos últimos términos de la ecuación (3.12), el error de $(\partial v/\partial p)_T$ en función del error de la pendiente vale:

$$\Delta(\partial v/\partial p)_T = \{0.0005 + \Delta(\partial h/\partial p)_T / |(\partial h/\partial p)_T|\} (\partial v/\partial p)_T \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1} \quad (3.35)$$

El error de $(\partial v/\partial p)_T$ resulta ser, sustituyendo los datos de las pendientes, del mismo orden que el error en la compresibilidad.

3.- *Presiones de vapor.*

a) Error en la composición.

Además del error en la preparación de las mezclas de composición conocida, ya analizado anteriormente, la determinación de la composición viene afectada por otros dos errores:

- i) Medida del índice de refracción.
- ii) Determinación de la fracción molar mediante los coeficientes del ajuste.

- i) Medida del índice de refracción.
- La apreciación del refractómetro utilizado en la medida

del índice de refracción es 3×10^{-5} , y puesto que el aparato se calibra con un prisma de índice conocido, el error absoluto se duplica.

Teniendo en cuenta la variación del índice de refracción debida a la fluctuación de temperatura, que puede ser de $\pm 0.05^\circ\text{C}$, el error máximo cometido en la determinación de n es 1×10^{-4} .

ii) Determinación de la fracción molar mediante los coeficientes del ajuste.

Cuando se preparan mezclas de composición conocida, los valores experimentales del índice de refracción y fracción molar se ajustan a un polinomio del tipo

$$n = \sum_{i=0}^r A_i x_1^i$$

que diferenciado queda de la forma:

$$dn = \sum_{i=0}^r x_1^i dA_i + \sum_{i=0}^r i A_i x_1^{i-1} dx_1 \quad (3.36)$$

donde : $dn = \sigma$, desviación standard del ajuste.

$dx_1 = \Delta x_1$, error en la determinación de x_1 .

y los valores de los coeficientes A_i se dan en las tablas para los diversos sistemas.

La fracción molar de las fases líquida y vapor se determina midiendo el índice de refracción y utilizando los coeficientes A_i . Para ello se ha utilizado el método de la bisectriz y por tanto se puede poner:

$$\Delta n = \sum_{i=0}^r x_1^i dA_i + \sum_{i=0}^r i A_i x_1^{i-1} dx_1 + \Lambda \quad (3.37)$$

donde: $\Delta n = 1 \times 10^{-4}$, error en la medida de n .

$\Lambda = 1 \times 10^{-5}$, error de corte.

Despejando dx_1 de (3.37) y sustituyendo en la expresión resultante el valor de

$$\sum_{i=0}^r x_1^i dA_i$$

dado por (3.36) se obtiene finalmente

$$dx_1 = \frac{1}{\sum_{i=0}^r i A_i x_1^{i-1}} \left| \Lambda + \Delta n + \sigma + \sum_{i=0}^r i A_i x_1^{i-1} \Delta x_1 \right| \quad (3.38)$$

Por aplicación de esta ecuación, donde el valor de todas las magnitudes es conocido, se puede calcular el error cometido en la fracción molar, que resulta ser, en el caso más desfavorable de 5×10^{-4} .

b) Error en la temperatura.

Por el calibrado del termopar, el error máximo en la medida de la temperatura es de 0.02°C .

El equipo potenciómetro-galvanómetro detecta oscilaciones de $0.5 \mu\text{V}$, que equivale a una apreciación de variación de la temperatura de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Como no se observan en la realización de medidas oscilaciones superiores a $1 \mu\text{V}$, los errores en la temperatura han sido siempre inferiores a 0.02°C .

c) Error en la presión.

Hay varias fuentes posibles de error en esta magnitud.

i) Error en la lectura del catetómetro. Es de 7 Pa y puesto que se miden diferencias de altura en las dos ramas del manómetro, el error cometido vale

$$\leq 14 \text{ Pa}$$

ii) Error debido a la fluctuación de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ en la temperatura del termostato del manómetro

$$\leq 0.1 \text{ Pa}$$

iii) Error debido a la presión ejercida por la columna - de aire entre la línea de condensación del vapor y la rama inferior del manómetro

$$\leq 4 \text{ Pa}$$

Teniendo en cuenta los efectos mencionados, el error total en la medida de la presión para los sistemas estudiados es de 20 Pa.

d) Errores en el volumen molar y segundos coeficientes del virial.

Puede considerarse que la precisión de los volúmenes molares es $\leq 0.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y la de los coeficientes del virial del orden de $\pm 50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

e) Error en la energía libre molar de exceso.

El error de G^E , según la ecuación (3.27) depende de los errores en los potenciales químicos y en las fracciones molares. Desde el punto de vista de la teoría de errores

$$\mu_i^E = f(p, p_i^0, x_i, y_i, v_i^0, B_{ii}, B_{jj}, B_{ij}, T)$$

Mediante las ecuaciones (3.25), (3.26) y (3.28) se pueden obtener los errores en los potenciales químicos de exceso, $\Delta\mu_1^E$ e $\Delta\mu_2^E$, que junto con los errores en las fracciones molares previamente calculados permiten calcular el error de G^E . Para los sistemas estudiados se ha obtenido:

$$\Delta G^E \leq 5 \text{ J. mol}^{-1}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- DIAZ PEÑA, M., McGLASHAN, M. L.: *Trans. Faraday Soc.*, 55, 2018, (1959).
- 2.- BRIGMAN, P. W.: *Amer. J. Wash. Acad. Sci.*, 21, 381, (1931).
- 3.- ADAMS, L. H., GIBSON, R. E.: *J. Wash. Acad. Sci.*, 21, 381, (1931).
- 4.- ALLEN, G., GEE, G., MANGARAJ, D., SIMS, D., WILSON, G. J.: *Polymer*, 1, 467, (1960).
- 5.- BENITEZ DE SOTO, M.: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid.
- 6.- "International Critical Tables", McGraw-Hill, (1927).
- 7.- PRIGOGINE, I.: "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland Amsterdam, (1957).
- 8.- ORWOLL, R. A., FLORY, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6814, (1967)
J. Am. Chem. Soc., 89, 6822, (1967)
- 9.- "Termodinámica Química", Unidad Didáctica 4, UNED.
- 10.- SPIRIDONOV, V. P., LOPATKIN, A. A.: "Tratamiento matemático de datos físico-químicos", Mir, Moscú, (1973).

4.1.- PUREZA DE LAS SUSTANCIAS

1.- *Mercurio.*

El mercurio utilizado para ejercer de cierre en los piezómetros debe estar completamente limpio y seco, porque está en contacto con el líquido a medir. Para ello, se lava sucesivamente con agua, metanol, agua, ácido nítrico al 10%, agua, hidróxido sódico al 10% y agua destilada. Posteriormente se calienta a unos 130°C y se seca en corriente de aire. Finalmente se bidestila a presión reducida.

2.- *1-Bromobutano, benceno, tolueno, etilbenceno.*

Las cuatro sustancias utilizadas son de la casa CARLO ERBA para cromatografía, con una riqueza superior al 99.5%.

Con objeto de eliminar las trazas de humedad que pudiesen contener, el benceno, tolueno y etilbenceno se han tratado con sodio hilado. El 1-bromobutano se ha destilado sobre pentóxido de fósforo en una columna de 35 platos teóricos, con relación de reflujo de 120/1; se ha recogido únicamente la porción central sobre un tamiz molecular de 4 Å, de procedencia CARLO ERBA.

La pureza de las sustancias se ha comprobado por medidas de densidad y presiones de vapor a distintas temperaturas, índices de refracción a 30°C y cromatografía de gases.

En la tabla 4.1 se dan las densidades experimentales obtenidas a 298.15, 308.15, 318.15 y 333.15 K. En la última columna se comparan las densidades con las bibliográficas a 298.15 K.

Los valores experimentales obtenidos para el índice de refracción y las presiones de vapor a distintas temperaturas se comparan con los bibliográficos en las tablas 4.2 a 4.6. Los valores de presión de vapor sirven para comprobar la fiabilidad de la técnica además de la pureza de las sustancias.

Tabla 4.1.- Valores experimentales de la densidad ρ a varias temperaturas y comparación con los datos bibliográficos a 25.00°C.

SUSTANCIA	298.15	308.15	318.15	333.15	298.15
	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
	Experimental				Bibl. ¹
1-Bromobutano	1.26876	1.25420	1.23949	1.21724	1.2687
Benceno	0.87370	0.86299	0.85221	0.83592	0.87370
Tolueno	0.86223	0.85290	0.84350	0.82925	0.86230
Etilbenceno	0.86277	0.85394	0.84505	0.83167	0.86264

Tabla 4.2.- Índices de refracción a 30°C.

SUSTANCIA	n	
	Exp.	Bibl. ²
1-Bromobutano	1.43472	-
Benceno	1.49465	1.49468
Tolueno	1.49135	1.49129
Etilbenceno	1.49056	1.4904

Tabla 4.3.- Presiones de vapor del 1-bromobutano.

t/°C	p/kPa	
	Este trabajo	API ¹
40	11.14	11.14
45	13.82	13.85
50	17.07	17.08
55	20.83	20.90
60	25.35	25.39
65	30.67	30.63
70	36.73	36.72
75	43.84	43.74
80	51.89	51.81

Los valores de API se han calculado a partir de la ecuación:

$$\log p \text{ (mmHg)} = 6.9225393 - \frac{1298.6078}{219.7 + t} \quad (4.1)$$

Tabla 4.4.- Presiones de vapor del benceno.

t/°C	p/kPa	
	Este trabajo	Willingham ³
40	24.37	24.33
45	29.77	29.79
50	36.12	36.16
55	43.54	43.59
60	52.19	52.19
65	62.12	62.09
70	73.42	73.44
75	86.34	86.34

Los valores de Willingham se han calculado por medio de la ecuación:

$$\log p \text{ (mmHg)} = 6.89272 - \frac{1203.531}{t+219.888} \quad (4.2)$$

Tabla 4.5.- Presiones de vapor del tolueno.

t/°C	p/kPa	
	Este trabajo	Willingham ³
45	9.88	9.88
50	12.29	12.28
55	15.13	15.14
60	18.52	18.53
65	22.50	22.51
70	27.20	27.16
75	32.57	32.57
80	38.82	38.83

Los valores de Willingham se han calculado con la ecuación:

$$\log p \text{ (mmHg)} = 6.95805 - \frac{1346.773}{t+219.693} \quad (4.3)$$

Tabla 4.6.- Presiones de vapor del etilbenceno.

t/°C	p/kPa	
	Este trabajo	Willingham ³
55	5.92	5.91
60	7.41	7.39
65	9.18	9.17
70	11.32	11.29
75	13.80	13.81
80	16.73	16.77

Los valores de Willingham se han calculado usando la ecuación:

$$\log p \text{ (mmHg)} = 6.95650 - \frac{1423.543}{213.091+t} \quad (4.4)$$

4.2.- VOLUMEN MOLAR Y SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs de exceso son necesarios los datos del volumen molar, v , y del segundo coeficiente del virial de las sustancias puras, B_{11} y B_{22} , a la temperatura de medida, 70°C.

Para obtener el volumen molar se han utilizado las siguientes ecuaciones:

Benceno⁴:

$$V_e = 1.11062 + 1.3105 \times 10^{-3}t + 1.477 \times 10^{-6}t^2 + 7.65 \times 10^{-9}t^3 \quad (4.5)$$

Tolueno¹:

$$\rho = 0.88538 - 9.23082 \times 10^{-4}t + 2.22183 \times 10^{-9}t^2 + 3.20339 \times 10^{-11}t^3 - 6.85275 \times 10^{-13}t^4 \quad (4.6)$$

Etilbenceno¹:

$$v = 10^6 / (10268.9 - 6.124T - 0.00359T^2) \quad (4.7)$$

donde V_e = volumen específico ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y ρ = densidad ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

El volumen molar del 1-bromobutano se ha obtenido a partir de su densidad, calculando ésta mediante el ajuste de nuestros datos experimentales (tabla 4.1) y extrapolando para $t=70^\circ\text{C}$.

Para el benceno y tolueno, los valores del segundo coeficiente del virial, a la temperatura de medida, se han calculado utilizando los coeficientes dados por R.Cheda⁵ y Sáez Díaz⁶ a partir de datos experimentales ajustados a la ecuación:

$$B = \sum_{i=0} C_i / T^i \quad (4.8)$$

El cálculo del segundo coeficiente del virial para el etilbenceno se ha realizado a partir de sus constantes críticas¹.

En el caso del 1-bromobutano, del que no hay datos bibliográficos de constantes críticas o del segundo coeficiente del virial, se ha estimado éste a partir de datos experimentales del 2-bromobutano y de haloalcanos^{7,8}, estudiando la influencia del sustituyente y de su posición en la cadena.

En la tabla 4.7 se recogen los valores calculados para el volumen molar y el segundo coeficiente del virial de las sustancias puras a 70°C.

Tabla 4.7.- Valores del volumen molar, v , y del segundo coeficiente del virial, B , a 70°C.

SUSTANCIA	$v/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$-B/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
1-Bromobutano	113.94	1400
Benceno	94.692	1036
Tolueno	112.261	1700
Etilbenceno	129.12	1840

4.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE κ_T Y $(\partial v/\partial p)_T$.

1.- Disposición de las medidas.

Las medidas de κ_T y $(\partial v/\partial p)_T$ de las sustancias puras sirven para comprobar la fiabilidad de la técnica que se utiliza en este trabajo.

En las tablas 4.8 y 4.9 se dan las medidas realizadas y las

magnitudes utilizadas para el cálculo de κ_T y $(\partial v/\partial p)_T$ para el 1-bromobutano. En su parte superior tenemos los valores de la sección del capilar, cantidad de líquido en el piezómetro y pesos de mercurio en la esfera y en el piezómetro al final de la experiencia. Las dos primeras columnas corresponden a los valores medidos de presión, p , y altura del menisco en el capilar, h , referidos - éstos últimos a la marca de referencia R del piezómetro.

En las figuras 4.1 y 4.2 se han representado los valores experimentales de h frente a p . Se ha elegido un origen común para las diversas temperaturas reduciendo al origen los valores de h a presión cero. Se observa en las figuras que en el intervalo de presiones medido, la variación de h , y por tanto del volumen, es lineal con la presión.

Los resultados experimentales de h y p han sido por tanto ajustados a una recta por mínimos cuadrados. Con los coeficientes del ajuste se han obtenido las líneas de trazo continuo de las figuras. En las tablas, la tercera columna corresponde a las alturas calculadas con el ajuste, y la cuarta a las diferencias, d_i , entre los valores de h experimental y calculada.

El error standard del ajuste, σ_h , se ha calculado mediante la expresión:

$$\sigma_h = \sqrt{\sum d_i^2 / (n-2)} \quad (4.9)$$

siendo n el número de medidas realizadas.

El error de la pendiente se calcula por:

$$\sigma(\partial h/\partial p)_T = \sigma_h \sqrt{n / (n \sum p_i^2 - (\sum p_i)^2)} \quad (4.10)$$

donde p_i son las presiones aplicadas.

Los valores de κ_T y $(\partial v/\partial p)_T$ para cada temperatura se han calculado mediante las ecuaciones (3.6) y (3.12). Los errores dados en las tablas se han calculado como se indica en el apartado 3.3, subapartado 2.

Tabla 4.8.- Compresibilidad isotérmica del 1-bromobutano.

Piezómetro A				Sección = $4.449 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	
$m_L = 7.83567 \text{ g}$		$w_p^{\text{Hg}} = 9.5698 \text{ g}$		$w_A^{\text{Hg}} = 3.5347 \text{ g}$	
$T = 298.15\text{K}$				$\rho = 1.26876 \text{ g.cm}^{-3}$	
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$		
0.00	1.434	1.442	-8	Error standard = 6×10^{-3}	
0.00	1.447	1.442	4		
2.99	1.032	1.023	8	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.14035 \pm 2.5 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$	
4.97	0.744	0.745	-1		
7.00	0.468	0.460	7	$\kappa_T = (1039.1 \pm 2.4) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$	
9.00	0.171	0.179	-8		
10.99	-0.103	-0.099	-3	$\kappa_T = (1025.5 \pm 2.4) \text{ TPa}^{-1}$	
13.00	-0.382	-0.381	0		
15.00	-0.663	-0.662	0	$(\partial v/\partial p)_T = (-112.22 \pm 0.26) \times 10^{-4}$	
16.98	-0.938	-0.940	2	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	
19.00	-1.227	-1.223	-3	$(\partial v/\partial p)_T = (-110.76 \pm 0.26) \times 10^3$	
20.98	-1.498	-1.501	3	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$	
$T = 308.15\text{K}$				$\rho = 1.25420 \text{ g.cm}^{-3}$	
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$		
0.00	1.575	1.591	-16	Error standard = 9×10^{-3}	
0.00	1.585	1.591	-6		
2.98	1.146	1.133	12	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.15345 \pm 3.8 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$	
4.98	0.841	0.826	14		
7.00	0.524	0.516	7	$\kappa_T = (1120.9 \pm 3.3) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$	
8.97	0.218	0.214	3		
10.99	-0.096	-0.095	0	$\kappa_T = (1106.3 \pm 3.3) \text{ TPa}^{-1}$	
12.98	-0.406	-0.400	-5		
14.98	-0.715	-0.707	-7	$(\partial v/\partial p)_T = (-122.47 \pm 0.36) \times 10^{-4}$	
17.08	-1.035	-1.029	-5	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	
19.00	-1.326	-1.324	-1	$(\partial v/\partial p)_T = (-120.86 \pm 0.36) \times 10^3$	
20.98	-1.623	-1.628	5	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$	

Tabla 4.8.- Continuación

T = 318.15K				$\rho = 1.23949 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$	
0.00	2.099	2.093	5	Error standard = 6×10^{-3}
0.00	2.092	2.093	-1	
2.98	1.602	1.592	9	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.16833 \pm 2.5 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$
4.97	1.249	1.257	-8	
7.00	0.916	0.915	0	$\kappa_T = (1213.0 \pm 2.4) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
9.00	0.574	0.578	-4	
10.98	0.246	0.245	0	$\kappa_T = (1197.1 \pm 2.4) \text{ TPa}^{-1}$
12.97	-0.093	-0.089	-3	
15.00	-0.432	-0.431	0	$(\partial v/\partial p)_T = (-134.10 \pm 0.27) \times 10^{-4}$
17.00	-0.774	-0.767	-6	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
18.98	-1.101	-1.101	0	$(\partial v/\partial p)_T = (-132.34 \pm 0.27) \times 10^3$
21.00	-1.431	-1.441	10	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$

T = 333.15K				$\rho = 1.21724 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$	
0.00	1.796	1.801	-5	Error standard = 7×10^{-3}
0.00	1.800	1.801	-1	
3.00	1.232	1.220	11	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.19356 \pm 2.9 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$
4.98	0.844	0.837	6	
7.00	0.440	0.446	-6	$\kappa_T = (1366.4 \pm 2.8) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
9.01	0.051	0.057	-6	
11.00	-0.321	-0.327	6	$\kappa_T = (1348.5 \pm 2.8) \text{ TPa}^{-1}$
13.22	-0.770	-0.757	-12	
14.99	-1.101	-1.100	0	$(\partial v/\partial p)_T = (-153.81 \pm 0.31) \times 10^{-4}$
16.99	-1.481	-1.487	6	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
18.99	-1.877	-1.874	-2	$(\partial v/\partial p)_T = (-151.80 \pm 0.31) \times 10^3$
21.00	-2.260	-2.263	3	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$

Tabla 4.9.- Compresibilidad isotérmica del 1-bromobutano.

Piezómetro B				Sección = $4.462 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$
$m_L = 7.66518 \text{ g}$		$w_p^{\text{Hg}} = 14.1867 \text{ g}$		$w_A^{\text{Hg}} = 3.7158 \text{ g}$
$T = 298.15 \text{ K}$				$\rho = 1.26876 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$	
0.00	2.259	2.255	3	Error standard = 6×10^{-3}
0.00	2.256	2.255	0	
3.03	1.848	1.839	8	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.13721 \pm 2.5 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$
5.00	1.571	1.569	1	
7.02	1.284	1.292	-8	$\kappa_T = (1040.7 \pm 2.4) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
8.98	1.022	1.023	-1	
11.00	0.733	0.745	-12	$\kappa_T = (1027.1 \pm 2.4) \text{ TPa}^{-1}$
12.99	0.468	0.472	-4	
15.01	0.196	0.195	0	$(\partial v/\partial p)_T = (-112.40 \pm 0.26) \times 10^{-4}$
16.96	-0.070	-0.071	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
18.99	-0.346	-0.350	4	$(\partial v/\partial p)_T = (-110.93 \pm 0.26) \times 10^3$
21.01	-0.622	-0.627	5	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$

$T = 308.15 \text{ K}$				$\rho = 1.25420 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$	
0.00	3.410	3.409	0	Error standard = 5×10^{-3}
0.00	3.408	3.409	-1	
3.00	2.967	2.959	7	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.15009 \pm 2.1 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$
5.73	2.550	2.549	0	
7.00	2.358	2.359	-1	$\kappa_T = (1123.3 \pm 2.1) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
9.00	2.054	2.058	-4	
11.00	1.762	1.758	3	$\kappa_T = (1108.6 \pm 2.1) \text{ TPa}^{-1}$
13.01	1.448	1.457	-9	
15.01	1.160	1.156	3	$(\partial v/\partial p)_T = (-122.72 \pm 0.23) \times 10^{-4}$
17.00	0.854	0.858	-4	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
19.04	0.553	0.551	1	$(\partial v/\partial p)_T = (-121.12 \pm 0.23) \times 10^3$
21.00	0.263	0.257	5	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$

Tabla 4.9.- Continuación

T = 318.15K				$\rho = 1.23949 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$	
0.00	3.059	3.054	4	Error standard = 7×10^{-3}
0.00	3.052	3.054	-2	
3.00	2.569	2.560	8	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.16464 \pm 2.9 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$
5.00	2.236	2.230	5	
7.00	1.896	1.901	-5	$\kappa_T = (1215.5 \pm 2.8) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
9.00	1.565	1.572	-7	
11.00	1.238	1.243	-5	$\kappa_T = (1199.7 \pm 2.8) \text{ TPa}^{-1}$
13.00	0.907	0.913	-6	
15.00	0.581	0.584	-3	$(\partial v/\partial p)_T = (-134.38 \pm 0.31) \times 10^{-4}$
16.97	0.256	0.260	-4	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$
19.00	-0.068	-0.074	6	$(\partial v/\partial p)_T = (-132.62 \pm 0.31) \times 10^3$
21.00	-0.394	-0.403	9	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ TPa}^{-1}$

T = 333.15K				$\rho = 1.21724$
p/atm	h/cm	$h_{\text{calc}}/\text{cm}$	$10^3 d/\text{cm}$	
0.00	2.492	2.499	-7	Error standard = 7×10^{-3}
0.00	2.497	2.499	-2	
3.00	1.945	1.931	13	$(\partial h/\partial p)_T = (-0.18918 \pm 2.9 \times 10^{-4}) \text{ cm.atm}^{-1}$
5.01	1.556	1.551	4	
7.00	1.180	1.175	4	$\kappa_T = (1368.3 \pm 2.8) \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
9.02	0.789	0.793	-4	
11.00	0.415	0.418	-3	$\kappa_T = (1350.5 \pm 2.8) \text{ TPa}^{-1}$
13.00	0.032	0.040	-8	
15.02	-0.342	-0.342	0	$(\partial v/\partial p)_T = (-154.03 \pm 0.32) \times 10^{-4}$
16.97	-0.716	-0.710	-5	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$
18.99	-1.090	-1.093	3	$(\partial v/\partial p)_T = (-152.02 \pm 0.32) \times 10^3$
20.99	-1.466	-1.471	5	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ TPa}^{-1}$

62

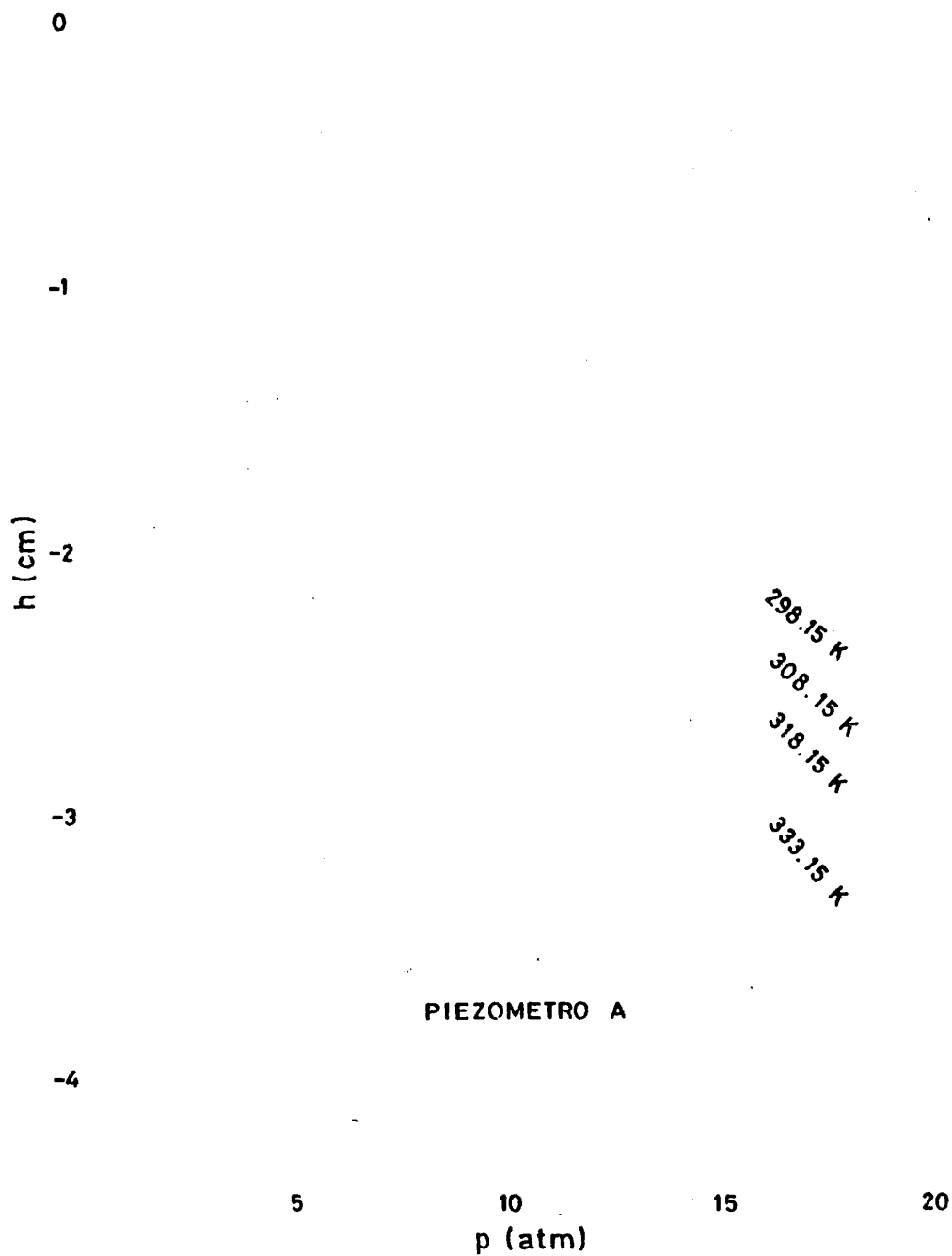


FIG. 4.1

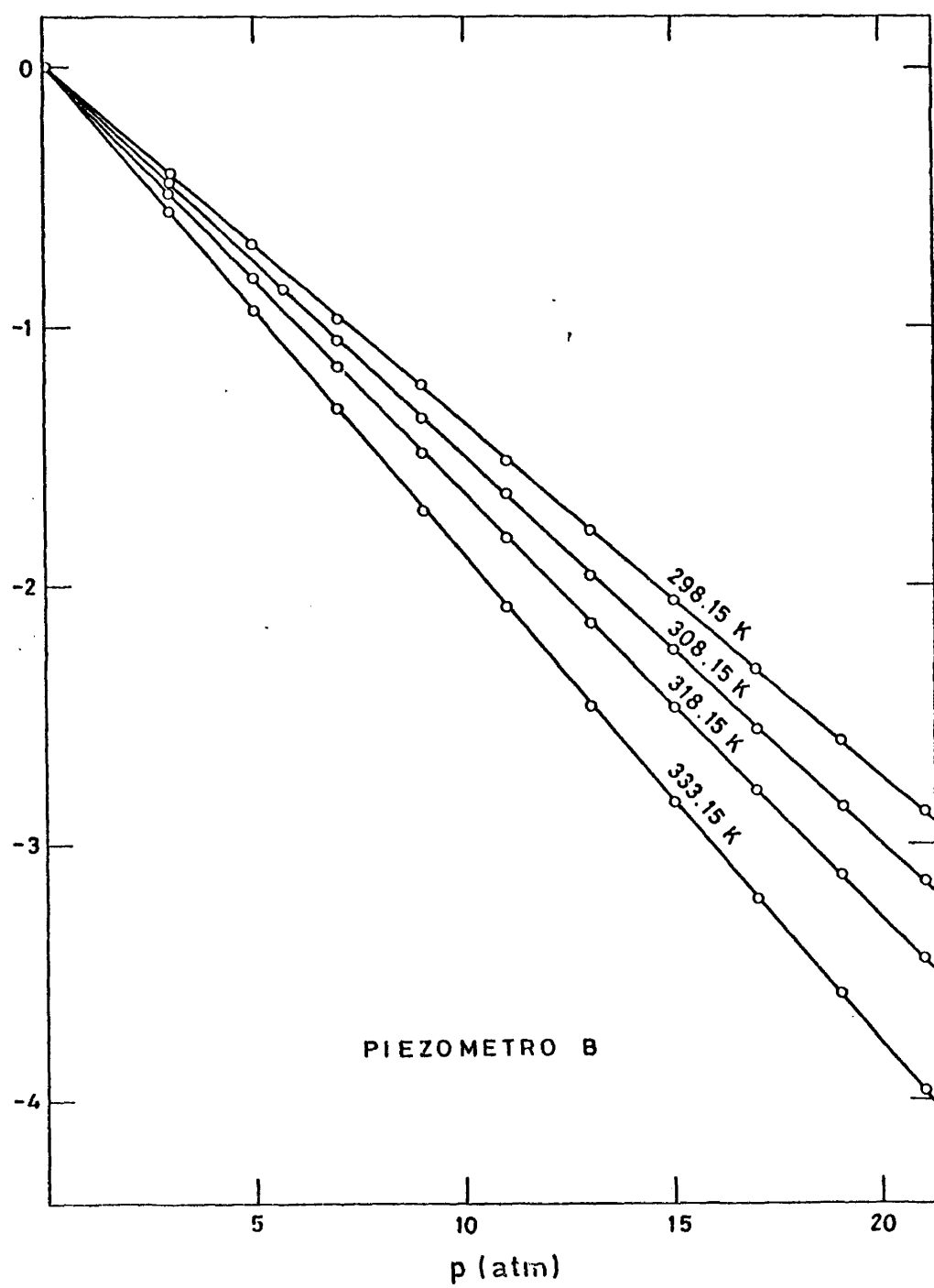


FIG. 4.2

2.- Compresibilidad isotérmica.

Se ha medido la compresibilidad isotérmica de 1-bromobutano, benceno, tolueno y etilbenceno dos veces, en piezómetros diferentes y a cuatro temperaturas: 298.15, 308.15, 318.15 y 333.15K.

En la tabla 4.10 se recogen los valores de κ_T . Para las cuatro sustancias la compresibilidad aumenta con la temperatura, mientras que a una misma temperatura κ_T sigue el orden creciente etilbenceno, tolueno, benceno, 1-bromobutano.

3.- Variación del volumen molar con la presión.

Los valores de esta magnitud aparecen en la tabla 4.11 para las cuatro sustancias y a las cuatro temperaturas.

En valor absoluto $(\partial v/\partial p)_T$ aumenta con la temperatura para todas las sustancias, mientras que para una determinada temperatura aumenta en el orden benceno, tolueno, etilbenceno, 1-bromobutano.

4.- Comparación de resultados experimentales

En la tabla 4.12 se comparan los valores experimentales de la compresibilidad con los de la bibliografía extrapolados a presión cero para benceno, tolueno y etilbenceno.

Las medidas son concordantes a todas las temperaturas con las de los autores comparados, presentando desviaciones menores del 2% con la única excepción del valor 1155 para el benceno a 318.15K.

Para el 1-bromobutano no hay en la bibliografía valores de compresibilidad a $p=0$, y las extrapolaciones de los datos existentes^{27,28} no dan resultados comparables con los de este trabajo.

Tabla 4.10.- Compresibilidad isotérmica de 1-bromobutano, - benceno, tolueno y etilbenceno.

SUSTANCIA	κ_T/TPa^{-1}			
	298.15K	308.15K	318.15K	333.15K
1-Bromobutano	1025.5	1106.3	1197.1	1348.5
	1027.1	1108.6	1199.7	1350.5
Benceno	962.9	1040.0	1130.4	1278.9
	962.5	1043.9	1132.0	1282.5
Tolueno	906.3	973.9	1052.0	1177.0
	905.1	977.0	1053.4	1179.5
Etilbenceno	863.7	925.5	996.2	1109.5
	867.2	928.3	995.4	1107.6

Tabla 4.11.- $(\partial v/\partial p)_T$ de 1-bromobutano, benceno, tolueno y etilbenceno.

SUSTANCIA	$-(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^{-3}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$			
	298.15K	308.15K	318.15K	333.15K
1-Bromobutano	110.76	120.86	132.34	151.80
	110.93	121.12	132.62	152.02
Benceno	86.09	94.14	103.61	119.51
	86.06	94.49	103.76	119.85
Tolueno	96.85	105.21	114.91	130.78
	96.72	105.54	115.07	131.06
Etilbenceno	106.28	115.06	125.16	141.64
	106.71	115.41	125.05	141.40

Tabla 4.12.- Comparación de κ_T para benceno, tolueno y etilbenceno.

SUSTANCIA	T/K	κ_T/TPa^{-1}	
		Este trabajo	Bibliografía
Benceno	298.15	962.7	968 ^a ; 967 ¹⁰ ; 970 ¹¹ ; 970 ¹² ; 969 ¹³ ; 965 ¹⁴ ; 962 ¹⁵ ; 974 ¹⁶ ; 973 ¹⁷ ; 944 ¹⁸ ; 966 ¹⁹
	308.15	1042.0	1036 ¹⁰ ; 1042 ¹⁴ ; 1044 ¹⁹
	318.15	1131.2	1155 ¹⁰ ; 1130 ¹⁴ ; 1128 ¹⁹
	333.15	1280.7	1296 ^a ; 1273 ¹⁰ ; 1283 ²⁰ ; 1278 ²¹ ; 1272 ²² ; 1260 ²³ ; 1277 ¹⁹
Tolueno	298.15	905.7	920 ^b ; 916 ¹⁷ ; 911 ¹⁹
	308.15	975.4	979 ^b ; 978 ¹⁹
	318.15	1052.7	1051 ^b ; 1054 ¹⁹
	333.15	1178.2	1200 ²⁰ ; 1172 ²³ ; 1172 ²⁵ ; 1184 ¹⁹
Etilbenceno	298.15	865.4	863 ^c
	308.15	926.9	927 ^c
	318.15	995.8	996 ^c
	333.15	1108.6	1108 ^c

a: interpolado de la referencia 9

b: " " " referencia 24

c: " " " referencia 26

BIBLIOGRAFIA

- 1.- ROSSINI, F.D. y col.: "*Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*", API Research Project 44, Carnegie Press, Pittsburg, (1967).
- 2.- "*Physical Properties of Chemical Compounds*", American Chem. Soc., Whashington D.C., (1955).
- 3.- WILLINGHAM, C.J., TAYLOR, W.J., PIGNOCCO, J.M., ROSSINI, F.D.: *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 35, 219, (1945).
- 4.- WOOD, S.E., AUSTIN, A.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 480, (1945).
- 5.- RODRIGUEZ CHEDA, D.: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1969).
- 6.- SAEZ, C.: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1973).
- 7.- PARRIEGO, A.R., LLUNA, J.A.B., GARCIA, J.E.: *An. Química*, 71, 349, (1975).
- 8.- DYMOND, J.H., SMITH, E.B.: "*The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*", Clarendon Press, Oxford, (1980),
- 9.- HOLDER, G.A., WHALLEY, E.: *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2095, (1962)
Trans. Faraday Soc., 58, 2108, (1962).
- 10.- DIAZ PEÑA, M., CAVERO, B.: *An. Química*, B60, 5, 357, (1964).
- 11.- EWING, M.B., MARSH, K.N., STOKES, R.H.: *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 637, (1972).
EWING, M.B., MARSH, K.N.: *J. Chem. Thermodynamics*, 10, 267, (1978).
- 12.- KIYOHARA, O., HALPIN, C.J., BENSON, G.C.: *J. Chem. Thermodynamics*, 10, 721, (1978).

- 13.- GROLIER, J. P., WILHELM, E., MAMEDI, M. H. : *Ber. Bun. Ges. Physik. Chem.*, 82, 1282, (1978).
- 14.- GIBSON, R. E., KINCAID, J. F. : *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 511, (1938).
- 15.- BURKAT, R. K., RICHARD, A. J. : *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 271, (1975).
- 16.- DESPHANDE, D., BHAIJGADDE, L. G. : *Austr. J. Chem.*, 24, 187, (1971).
- 17.- RAJAGOPAL, E., SUBRAHMANYAM, S. V. : *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 873, (1974).
- 18.- SCHAMP, H. W. Jr., HASTINGS, J. R., WEISSMAN, S. : *The Phys. Fluids*, 8, 1, (1965).
- 19.- DIAZ PEÑA, M., TARDAJOS, G. : *J. Chem. Thermodynamics*, 10, 19, (1978).
AYCART, E., TARDAJOS, G., DIAZ PEÑA, M. : *J. Chem. Eng. Data*, 26, 283, (1981).
- 20.- TYRER, D. : *J. Chem. Soc.*, 105, 2534, (1914).
- 21.- STAVELEY, L. A. K., TUPMAN, W. I., HART, T. R. : *Trans. Faraday Soc.*, 51, 323, (1955).
- 22.- VILCU, R., SIMION, A. : *Rev. Roumaine Chim.*, 20, 11, 1359, (1975).
- 23.- SHRAIBAR, L. S. : *Israel J. Chem.*, 13, 185, (1975).
- 24.- FREYER, E. B., HUBBARD, J. C., ANDREWS, D. H. : *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 759, (1929).
- 25.- TYRER, D. : *J. Chem. Soc.*, 103, 1675, (1913).
- 26.- HOCKER, H., FLORY, P. J. : *Trans. Faraday Soc.*, 67, 2270, (1971).

- 27.- JENNER,G.,MILLET,M.:*C.R.Acad.Sci.,Paris, Ser.A,B*,267B(3),176,
(1968).
- 28.- JENNER,G.:*Ber.Bunsenges Phys.Chem.*,77(12),1047,(1973).

**CAPITULO V.-CONSISTENCIA TERMODINAMICA
DE DATOS**

5.1.- INTRODUCCION

En las medidas experimentales de equilibrio líquido-vapor se han determinado cuatro magnitudes: temperatura, T , presión total, p , y composición de las fases líquida, x , y vapor, y . Sin embargo, en el equilibrio los potenciales químicos están relacionados por la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$x_1 \left(\frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2} \right)_{T,p} = 0 \quad (5.1)$$

y por tanto, según la regla de las fases, en nuestro caso particular en que la temperatura permanece constante, es suficiente el conocimiento de dos de las variables para poder conocer μ_1^E y G^E .

Se observa pues que, desde un punto de vista termodinámico, queda determinada en exceso una variable, y esto ha dado lugar a los llamados métodos de consistencia.

Las medidas de p , T , x e y son consistentes si todos los puntos cumplen la ecuación (5.1), pero la aplicación directa de ésta es compleja, ya que implica la obtención de las derivadas a partir de las tangentes a la curva $\mu^E = \mu^E(x)$. Para evitar este inconveniente se ha propuesto^{1,2} un método integral basado en la ecuación:

$$\int_0^1 (\mu_1^E - \mu_2^E) dx_1 = 0 \quad (5.2)$$

pero éste es un método restringido de consistencia^{3,4}.

Una prueba de consistencia se basa en el uso de dos variables para calcular la tercera, de forma que hay consistencia si los valores calculados de la magnitud coinciden con los experimentales.

De las tres variables que se determinan, p , x e y , la que se conoce con menor precisión es la composición de la fase vapor, por lo que ésta es la más adecuada^{3,4} para comparar los valores experimentales y los calculados.

Para el cálculo de y hay dos métodos independientes que han sido confrontados por Marsh⁵: uno está basado en la integración de una ecuación del cociente dy/dp^3 y el otro en suponer una forma funcional para G^E , a partir de la cual se pueden obtener expresiones para γ_1 y las presiones parciales mediante las relaciones⁶:

$$\ln \gamma_1 = \mu_1^E/RT = g + x_2 dg/dx_1 \quad (5.3)$$

$$\ln \gamma_2 = \mu_2^E/RT = g - x_1 dg/dx_1 \quad (5.4)$$

$$y \quad p_1 = p y_1 = x_1 p_1^0 \exp(\mu_1^E/RT - Q_1) \quad (5.5)$$

$$p_2 = p y_2 = x_2 p_2^0 \exp(\mu_2^E/RT - Q_2) \quad (5.6)$$

$$\text{donde} \quad g = G^E/RT \quad (5.7)$$

$$Q_1 = - [(v_1^0 - B_{11})(p - p_1^0) - p \delta_{12} y_2^2] / RT \quad (5.8)$$

$$Q_2 = - [(v_2^0 - B_{22})(p - p_2^0) - p \delta_{12} y_1^2] / RT \quad (5.9)$$

Para el último procedimiento, que es el que hemos utilizado, se han propuesto diversas ecuaciones, como las de Margules de dos, tres y cuatro constantes, la ecuación de Van Laar o la de Redlich-Kister. Barker⁷ propuso una ecuación del tipo:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^n C_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (5.10)$$

y Díaz Peña⁸ otra del tipo:

$$G^E = x_1 x_2 / \sum_{j=1}^n B_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (5.11)$$

Recientemente Marsh⁵ ha propuesto una generalización de ambas:

$$G^E/RT x_1 x_2 = \sum_{j=1}^m A_j (x_1 - x_2)^{j-1} / \sum_{k=1}^n B_k (x_1 - x_2)^{k-1} \quad (5.12)$$

donde $B_1 = 1$.

Esta última ecuación no es más que un aproximante de Padé. -
Un aproximante de Padé⁹ $[m/n]$ es una fracción racional

$$[m/n] = P_m(x)/Q_n(x) \quad (5.13)$$

mediante la que se representa aproximadamente una suma de serie -
de potencias

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k$$

$P_m(x)$ y $Q_n(x)$ son polinomios de grado m y n respectivamente.

Aplicando la condición de normalización:

$$Q_n(0) = 0 \quad (5.14)$$

se obtiene:
$$P_m(x) = \sum_{k=0}^m a_k x^k \quad (5.15)$$

$$Q_n(x) = 1 + \sum_{k=1}^n b_k x^k \quad (5.16)$$

La ventaja de los aproximantes de Padé es que su cálculo con
computadoras es bastante rápido, especialmente cuando $m=n$.

Los aproximantes de Padé se suelen ordenar en las denomina-
das tablas de Padé:

$[0/0]$	$[0/1]$	$[0/2]$	$[0/3]$	$[0/4]$
$[1/0]$	$[1/1]$	$[1/2]$	$[1/3]$	$[1/4]$
$[2/0]$	$[2/1]$	$[2/2]$	$[2/3]$	$[2/4]$
$[3/0]$	$[3/1]$	$[3/2]$	$[3/3]$	$[3/4]$
$[4/0]$	$[4/1]$	$[4/2]$	$[4/3]$	$[4/4]$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	

»

La ecuación de Margules de dos constantes es el aproximante $[1/0]$, la de cuatro constantes el $[3/0]$, la primera ecuación de Margules modificada el $[2/1]$ y la segunda modificada el $[2/2]$. - La ecuación de Van Laar es el $[0/1]$, la de Redlich-Kister es la serie $[m/0]$ y la de Díaz Peña la serie $[0/m]$. Por último, la ecuación de Marsh es la serie $[m/n]$.

5.2.- CRITERIOS DE ESTIMACION

Los parámetros de la ecuación $G^E=f(x)$ pueden calcularse a partir de medidas de equilibrio líquido-vapor mediante el método de mínimos cuadrados. Según éste, los parámetros de una función se estiman minimizando la suma de los cuadrados de las desviaciones entre los valores medidos y calculados, suma que abreviaremos como SCD.

1.- Regresiones simples.

No existe un criterio uniforme sobre cual debe ser la SCD a minimizar, dependiendo ésta de los diferentes autores, como se indica a continuación:

AUTORES	CRITERIO DE MINIMIZACION DE SCD
BARKER ⁷ HÖPFNER ¹⁰ MARSH ⁵ DIAZ PEÑA ⁸	$\sum_i \Delta p_i^2 = \min.$
BRUIN ¹² PRAUSNITZ ¹³	$\sum_i (\Delta p_i / p_i)^2 = \min.$

MA¹⁴RENON¹⁵

$$\sum_i (\Delta y_1^2 + \Delta y_2^2)_i = \min.$$

NAGAHAMA²¹

$$\sum_i (\Delta y_1 + \Delta y_2)_i^2 = \min.$$

MARINA¹⁶DEAK¹⁷

$$\sum_i ((\Delta \gamma_1)_i^2 + (\Delta \gamma_2)_i^2) = \min.$$

WICHTERLE¹⁸MERTL¹⁹VAN NESS³HALA²⁰

$$\sum_i \{\Delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)_i\}^2 = \min.$$

NAGAHAMA²¹

$$\sum_i (\Delta G_i^E)^2 = \min.$$

VAN NESS³

$$\sum_i \Delta g_i^2 = \min.$$

DIAZ PEÑA, ESCUDERO²²

$$\sum_i (\Delta p_i^2 + \Delta g_i^2) = \min.$$

2.- Regresiones ponderadas.

Se han utilizado asimismo regresiones ponderadas, con factores peso que tienen en cuenta las diferencias de exactitud de los datos medidos. Así, Holmes y Van Winkle²³ utilizan un criterio similar al de Marina y Deak, minimizando

$$w_1 \sum_i (\Delta \gamma_1)_i^2 + w_2 \sum_i (\Delta \gamma_2)_i^2$$

donde

$$w_1 = \left\{ \sum_i (\gamma_{1i} - 1.0)^2 \right\}^{-1}$$

$$w_2 = \left\{ \sum_i (\gamma_{2i} - 1.0)^2 \right\}^{-1}$$

Es de resaltar que desde un punto de vista matemático este método ponderado no es tal, porque sus factores peso no tienen nada que ver con la exactitud de los datos experimentales.

Larson y Tassios²⁴ minimizan la función

$$\sum_i \{ w_{1i} (\Delta \gamma_1)_i^2 + w_{2i} (\Delta \gamma_2)_i^2 \}$$

en la que

$$w_i = \frac{1/E_i}{\sum_j 1/E_j}$$

$$E_i = \Delta x/x_i + \Delta y/y_i + \Delta p/p_i + \Delta p_i^0/p_i^0$$

e $\Delta x, \Delta y, \dots$, son los errores de las medidas x, y, \dots .

Höpfner y col¹⁰ aplican la función peso

$$w_i = \exp \left\{ - \left(\frac{\Delta p}{p} \right)_i \frac{n}{e \sum_j (\Delta p/p)_j^2} \right\}$$

siendo n el número de datos.

Mertl¹⁹ y Wichterle¹⁸ utilizan el mismo criterio con distintos factores peso. Para el primero:

$$w_i = \left\{ \left(-\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{y_1, i}^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y_1} \right)_{x_1, i}^2 \sigma_y^2 \right\}^{-1}$$

y para el segundo:

$$w = \left\{ \left[\frac{\partial \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{\partial x_1} \right]_{y_1}^2 \sigma_x^2 + \left[\frac{\partial \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{\partial y_1} \right]_{x_1}^2 \sigma_y^2 + \left[\frac{\partial F(x)}{\partial x} \right]_{y_1}^2 \sigma_x^2 \right\}^{-1}$$

siendo $F_i = \Delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)_i$; $F(x) = \ln(\gamma_1/\gamma_2)$ y σ_x^2 , σ_y^2 las varianzas de las variables x e y respectivamente.

3.- Métodos de respuesta múltiple.

Los criterios anteriores se pueden combinar en los métodos de estimación basados en el modelo de respuesta múltiple.

Schubert²⁵, que fue el primero en proponer un método basado en este modelo, utiliza p , g , $\ln \gamma_1/\gamma_2$ e y como variables dependientes, y minimiza el determinante:

$$D = \begin{vmatrix} \sum_i \Delta p_i^2 & \sum_i \Delta p_i \Delta g_i & \sum_i \Delta p_i \Delta \mu_i & \sum_i \Delta p_i \Delta y_i \\ \sum_i \Delta g_i \Delta p_i & \sum_i \Delta g_i^2 & \sum_i \Delta g_i \Delta \mu_i & \sum_i \Delta g_i \Delta y_i \\ \sum_i \Delta \mu_i \Delta p_i & \sum_i \Delta \mu_i \Delta g_i & \sum_i \Delta \mu_i^2 & \sum_i \Delta \mu_i \Delta y_i \\ \sum_i \Delta y_i \Delta p_i & \sum_i \Delta y_i \Delta g_i & \sum_i \Delta y_i \Delta \mu_i & \sum_i \Delta y_i^2 \end{vmatrix}$$

donde $\Delta \mu_i = \ln(\gamma_1/\gamma_2)_{i, \text{exp}} - \ln(\gamma_1/\gamma_2)_{i, \text{calc}}$

$$\Delta y_i = \{y_i(\text{exp}) - y_i(\text{calc})\} / y_i(\text{exp})$$

Este criterio no contiene información sobre la precisión de las medidas ni sobre la dependencia mutua de las variables.

En el criterio de Kemény y Manczinger²⁶ se tienen en cuenta las varianzas de las variables dependientes e independientes, variándolas para cada medida. El criterio es:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\{\Delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)_i\}^2}{\sigma_{(\Delta \ln \gamma_1/\gamma_2)_i}^2} + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta p_i^2}{\sigma_{\Delta p_i}^2} = \min.$$

donde σ_{Δ}^2 son las varianzas, que se calculan por la ley de propagación del error. En este criterio se desprecian los términos de co

varianza $\sigma(\Delta \ln \gamma_1 / \gamma_2, \Delta p)_i$.

Bard y Lapidus²⁷ presentan el criterio:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^r \text{Cov}_i^{jk} (\Delta \gamma_j)_i (\Delta \gamma_k)_i = \min.$$

en el que $\Delta \gamma_j$ e $\Delta \gamma_k$ son las diferencias entre los valores experimentales y calculados de las variables j y k respectivamente y Cov_i^{jk} es el elemento (j,k) de la matriz de covarianza i .

Fabries y Renon²⁸, tomando los coeficientes de actividad como variables dependientes ($\gamma_{1i} = y_{1i}$; $\gamma_{2i} = y_{2i}$) extienden el criterio anterior al caso de variables independientes sujetas a errores, dando como resultado

$$\sum_i \frac{(\Delta \gamma_1)_i^2 \sigma^2(\Delta \gamma_2)_i + (\Delta \gamma_2)_i^2 \sigma^2(\Delta \gamma_1)_i - 2(\Delta \gamma_1)_i (\Delta \gamma_2)_i \sigma(\Delta \gamma_1, \Delta \gamma_2)_i}{\sigma^2(\Delta \gamma_1)_i \sigma^2(\Delta \gamma_2)_i - (\sigma(\Delta \gamma_1, \Delta \gamma_2)_i)^2} = \min.$$

Anderson y col²⁹ utilizan el criterio:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r \frac{(\Delta \gamma_j)_i^2}{\sigma^2(\gamma_j)_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^s \frac{(\Delta x_k)_i^2}{\sigma^2(x_k)_i} = \min.$$

en el que γ se refiere a variables dependientes ($j=1,2,\dots,r$) y x a variables independientes ($k=1,2,\dots,s$). Para datos de equilibrio líquido-vapor eligen x y T como variables independientes y p e y como dependientes.

Box³⁰ utiliza como criterio una versión generalizada del anterior:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^r \sigma_i^{jk} (\Delta \gamma_j)_i (\Delta \gamma_k)_i = \min.$$

donde σ_i^{jk} es un elemento de la inversa de la matriz de covarianza.

4.- Criterio utilizado.

En este trabajo se utiliza un modelo de respuesta múltiple, dando factores peso a las distintas magnitudes. La función a minimizar es:

$$F = \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_m (w_m d_m)_i \right\}^2 \quad (5.17)$$

donde i se refiere a los valores experimentales y m a las distintas variables, con los valores indicados a continuación:

m	1	2	3	4
Variable	p	y	g	μ

En esta tabla, $g = G^E/RT$

$$\mu = (\mu_1^E - \mu_2^E)/RT = \ln(\gamma_1/\gamma_2) = dg/dx_1$$

d_m son las desviaciones verdaderas de la magnitud m

$$d_m = m(\text{calc}) - m(\text{exp}) \quad (5.18)$$

y w_m los factores peso.

Como valor de w_m se toma $1/\sigma_m$, siendo σ_m la desviación standard de la magnitud m . Esta desviación es igual al error experimental en el caso de la composición del vapor, y , y de la presión, p , y se calcula mediante la fórmula de propagación de errores³¹ - en el caso de g y μ , suponiendo que las variables de que dependen estas magnitudes son independientes:

$$\sigma_{m,i}^2 = \sum_k \left(\frac{\partial m}{\partial k} \right)_i^2 \sigma_{k,i}^2 \quad (5.19)$$

Las derivadas que aparecen en la expresión anterior se dan -

TABLA 5.1

	∂g	∂u
∂x_1	$\frac{\mu_1^E}{RT} - \frac{\mu_2^E}{RT}$	$-1/x_1 x_2$
∂y_i	$\frac{x_1}{y_1} - \frac{x_2}{y_2} + \frac{2p\delta_{12}}{RT}(x_2 y_1 - x_1 y_2)$	$\sum_{i=1}^2 \frac{1}{y_i} - 2 \frac{p\delta_{12}}{RT}$
∂p	$\left(1 + \frac{p}{RT} \sum_{i=1}^2 x_i (B_{ii} - v_i^0) + \frac{p\delta_{12}}{RT}(x_2 y_1^2 + x_1 y_2^2)\right)/p$	$\sum_{i=1}^2 (-1)^{i+1} \frac{(B_{ii} - v_i^0)}{RT} + \frac{\delta_{12}(y_2^2 - y_1^2)}{RT}$
∂p_i^0	$-x_i \left(\frac{1}{p_i} + \frac{B_{ii} - v_i^0}{RT}\right)$	$(-1)^i \left(\frac{1}{p_i} + \frac{B_{ii} - v_i^0}{RT}\right)$
∂T	$-\frac{1}{RT^2} \left(\sum_{i=1}^2 x_i (B_{ii} - v_i^0)(p - p_i^0) + p\delta_{12}(x_1 y_2^2 + x_2 y_1^2)\right)$	$\frac{1}{RT^2} \left(\sum_{i=1}^2 (-1)^i (B_{ii} - v_i^0)(p - p_i^0) + p\delta_{12}(y_2^2 - y_1^2)\right)$
∂v_i^0	$-x_i \frac{p - p_i^0}{RT}$	$(-1)^i \frac{(p - p_i^0)}{RT}$
∂B_{ii}	$x_i \frac{p - p_i^0}{RT} - \frac{p}{RT}(x_1 y_2^2 + x_2 y_1^2)$	$(-1)^{i+1} \frac{(p - p_i^0)}{RT} - \frac{p}{RT}(y_2^2 - y_1^2)$
∂B_{12}	$\frac{2p}{RT}(x_1 y_2^2 + x_2 y_1^2)$	$\frac{2p}{RT}(y_2^2 - y_1^2)$

en la tabla 5.1.

La expresión 5.17 se puede escribir:

$$F = \sum_i \{ \sum_m (w_m d_m)^2 \}_i + 2 \sum_{r=1}^3 \sum_{s=r+1}^4 (w_r d_r)_i (w_s d_s)_i$$

$$= \sum_i \sum_r \sum_s \{ (w_r d_r)(w_s d_s) \}_i \quad (5.20)$$

Minimizar F es equivalente a minimizar la suma de todos los elementos de la matriz

$$\begin{pmatrix} F(p^2) & F(p,y) & F(p,g) & F(p,\mu) \\ F(p,y) & F(y^2) & F(y,g) & F(y,\mu) \\ F(p,g) & F(y,g) & F(g^2) & F(g,\mu) \\ F(p,\mu) & F(y,\mu) & F(g,\mu) & F(\mu^2) \end{pmatrix}$$

donde $F(rs) = (w_r d_r)(w_s d_s)$.

Los casos $r=s$ equivalen a tomar como función F a minimizar - la suma de los cuadrados de las desviaciones $\sum_i \sum_m (w_m d_m)^2$, es decir, equivalen a no tener en cuenta las covarianzas.

Mediante este modelo se obtienen algunos de los criterios señalados anteriormente. Si no se toman factores peso, es decir,

$w_{m,i} = 1$:

$r=s=1$	Criterio de Barker,Höpfner,Marsh,Díaz Peña.
$r=s=3$	" " de Van Ness.
$r=s=4$	" " de Wichterle,Mertl, Van Ness,Hala.
$r=s=1,3$	" " de Díaz Peña y Escudero.

5.3.- DESARROLLO DEL METODO.

La ecuación de Marsh (5.12) se puede escribir:

$$g = G^E/RT = x_1 x_2 A/B = (1-z^2)A/4B \quad (5.21)$$

En esta expresión:

$$A = \sum_{j=1}^M A_j z^{j-1} \quad (5.22)$$

$$B = 1 + \sum_{k=2}^N B_k z^{k-1} \quad (5.23)$$

$$z = x_1 - x_2 = 1 - 2x_2 = 2x_1 - 1 \quad (5.24)$$

Por tanto G^E viene representada por un aproximante de Padé $[M-1/N-1]$ con $B_1=1$.

Si hacemos

$$A' = \frac{dA}{dz} = \sum_{j=1}^M (j-1) A_j z^{j-2} \quad (5.25)$$

$$B' = \frac{dB}{dz} = \sum_{k=2}^N (k-1) B_k z^{k-2} \quad (5.26)$$

y sustituimos (5.21), (5.25) y (5.26) en (5.3), (5.4), (5.5) y (5.6) queda:

$$\ln \gamma_1 = (1-z)^2 \{AB + (1+z)(A'B - AB')\} / 4B^2 \quad (5.27)$$

$$\ln \gamma_2 = (1+z)^2 \{AB - (1-z)(A'B - AB')\} / 4B^2 \quad (5.28)$$

$$p_1 = x_1 p_1^0 \exp[-Q_1 + (1-z)^2 \{AB + (1+z)(A'B - AB')\} / 4B^2] \quad (5.29)$$

$$p_2 = x_2 p_2^0 \exp[-Q_2 + (1+z)^2 \{AB - (1-z)(A'B - AB')\} / 4B^2] \quad (5.30)$$

Conociendo el valor de los parámetros A_j y B_k se pueden calcular mediante las expresiones anteriores los coeficientes de actividad y las presiones parciales, y por tanto la presión total.

También se puede calcular g con la expresión (5.21) y las desviaciones verdaderas d_m entre los valores calculados y los experimentales:

$$d_{m,i} = m_i(A_j, B_k) - m_i(\text{exp}) \quad (5.31)$$

Puesto que ni A_j ni B_k son conocidos podemos³² calcular valores aproximados A_j° y B_k° por consideraciones teóricas o mediante datos experimentales y definir unas desviaciones calculadas $D_{m,i}$ como:

$$D_{m,i} = m_i(A_j^\circ, B_k^\circ) - m_i(\text{exp}) \quad (5.32)$$

Mediante un desarrollo en serie de Taylor de las funciones $m_i(A_j, B_k)$ alrededor de A_j° y B_k° obtenemos

$$m_i(A_j, B_k) = m_i(A_j^\circ, B_k^\circ) + \sum_j \frac{\partial m_i}{\partial A_j} \delta A_j + \sum_k \frac{\partial m_i}{\partial B_k} \delta B_k \quad (5.33)$$

donde $\delta A_j = A_j - A_j^\circ$

$$\delta B_k = B_k - B_k^\circ$$

Si definimos las magnitudes auxiliares

$$\alpha_m(ij) = \frac{\partial m_i}{\partial A_j} \quad (5.34)$$

$$\beta_m(ik) = \frac{\partial m_i}{\partial B_k} \quad (5.35)$$

la expresión (5.33) queda:

$$d_{m,i} = D_{m,i} + \sum_j \alpha_m(ij) \delta A_j + \sum_k \beta_m(ik) \delta B_k \quad (5.36)$$

En ésta última, m se refiere a las distintas variables (p , y , g , μ), i al número del dato experimental y j, k a los coeficientes de los polinomios A y B del aproximante de Padé. Los valores de los subíndices varían entre:

$$1 \leq m \leq 4$$

$$1 \leq i \leq n$$

$$1 \leq j \leq M$$

$$1 \leq k \leq N$$

Las magnitudes auxiliares α_m y β_m se pueden expresar en función de las sumas A y B y de sus derivadas A' y B', obteniéndose los resultados indicados en la tabla 5.2.

Multiplicando ambos miembros de (5.36) por $w_m(i)$ queda:

$$w_m(i)d_m(i) = w_m(i)D_m(i) + \sum_j w_m(i)\alpha_m(ij)\delta A_j + \sum_k w_m(i)\beta_m(ik)\delta B_k \quad (5.37)$$

La función a minimizar es (5.20) con las condiciones:

$$\begin{aligned} \partial F / \partial (\delta A_u) &= 0 \\ \partial F / \partial (\delta B_v) &= 0 \end{aligned} \quad (5.38)$$

Sustituyendo (5.37) en (5.20)

$$\begin{aligned} F = & \sum_i \{ \sum_r [w_r(i)D_r(i) + \sum_j w_r(i)\alpha_r(ij)\delta A_j + \sum_k w_r(i)\beta_r(ik)\delta B_k] \} \\ & \{ \sum_s [w_s(i)D_s(i) + \sum_j w_s(i)\alpha_s(ij)\delta A_j + \sum_k w_s(i)\beta_s(ik)\delta B_k] \} \quad (5.39) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial (\delta A_u)} = & \sum_i \{ \{ \sum_r [w_r(i)D_r(i) + \sum_j w_r(i)\alpha_r(ij)\delta A_j + \\ & + \sum_k w_r(i)\beta_r(ik)\delta B_k] \} \sum_s w_s(i)\alpha_s(iu) + \{ \sum_s [w_s(i)D_s(i) + \\ & + \sum_j w_s(i)\alpha_s(ij)\delta A_j + \sum_k w_s(i)\beta_s(ik)\delta B_k] \} \sum_r w_r(i)\alpha_r(iu) \} \quad (5.40) \end{aligned}$$

Operando análogamente para obtener $\partial F / \partial (\delta B_v)$ y aplicando las condiciones (5.38) se obtiene el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} & \sum_i \sum_r \sum_s \sum_j w_r(i)w_s(i) [\alpha_r(ij)\alpha_s(iu) + \alpha_r(iu)\alpha_s(ij)] \delta A_j + \\ & \sum_i \sum_r \sum_s \sum_k w_r(i)w_s(i) [\beta_r(ik)\alpha_s(iu) + \alpha_r(iu)\beta_s(ik)] \delta B_k = \\ & = - \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i)w_s(i) [D_r(i)\alpha_s(iu) + D_s(i)\alpha_r(iu)] \quad (5.41) \end{aligned}$$

TABLA 5.2

$\alpha_1(ij) = \left(\frac{\partial p}{\partial A_j}\right)_i = \left[\sum_{i=1}^2 p_i (1+(-z))^i \{z^{j-1} B + (z-(-1))^i\} [B(j-1)z^{j-2} - B'z^{j-1}] \} / 4B^2 \right] / (1+L)$
$\alpha_2(ij) = \left(\frac{\partial y_1}{\partial A_j}\right)_i = \left[(1-z)^2 \{z^{j-1} B + (1+z) [B(j-1)z^{j-2} - B'z^{j-1}] \} / 4B^2 \right] / \left(\frac{1}{y_1} - \frac{2p\delta_{12}y_2}{RT} \right)$
$\alpha_3(ij) = \left(\frac{\partial q}{\partial A_j}\right)_i = (1-z^2)z^{j-1} / 4B$
$\alpha_4(ij) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial A_j}\right)_i = \sum_{i=1}^2 (-1)^{i+1} (1+(-z))^i \{z^{j-1} B + (z-(-1))^i\} [B(j-1)z^{j-2} - B'z^{j-1}] \} / 4B^2$
$\beta_1(ij) = \left(\frac{\partial p}{\partial B_k}\right)_i = \left[\sum_{i=1}^2 p_i (1+(-z))^i \{ -Az^{k-1} + (z-(-1))^i \} [-A'z^{k-1} - A(k-1)z^{k-2} + 2AB'z^{k-1}/B] \} / 4B^2 \right] / (1+L)$
$\beta_2(ij) = \left(\frac{y_i}{B_k}\right)_i = \left[(1-z^2) \{ -Az^{k-1} + (z+1) [-A'z^{k-1} - A(k-1)z^{k-2} + 2AB'z^{k-1}/B] \} / 4B^2 \right] / \left(\frac{1}{y_1} - \frac{2p\delta_{12}y_2}{RT} \right)$
$\beta_3(ij) = \left(\frac{\partial q}{\partial B_k}\right)_i = -(1-z^2)z^{k-1}A / 4B^2$
$\beta_4(ij) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial B_k}\right)_i = \sum_{i=1}^2 (-1)^{i+1} (1+(-z))^i \{ -Az^{k-1} + (z-(-1))^i \} [-A'z^{k-1} - A(k-1)z^{k-2} + 2AB'z^{k-1}/B] \} / 4B^2$
$L = \sum_{i=1}^2 p_i [(B_{1i} - v_i^2) + \delta_{12}(1-y_i)^2] / RT$

$$\begin{aligned}
& \sum_i \sum_r \sum_s \sum_j w_r(i) w_s(i) [\alpha_r(ij) \beta_s(iv) + \beta_r(iv) \alpha_s(ij)] \delta A_j + \\
& \sum_i \sum_r \sum_s \sum_k w_r(i) w_s(i) [\beta_r(ik) \beta_s(iv) + \beta_r(iv) \beta_s(ik)] \delta B_k = \\
& = - \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i) w_s(i) [D_r(i) \beta_s(iv) + D_s(i) \beta_r(iv)] \quad (5.42)
\end{aligned}$$

donde $1 \leq j \leq M$ $1 \leq u \leq M$
 $2 \leq k \leq N$ $2 \leq v \leq N$

Representando el sistema en forma matricial:

$$C \delta D = S \quad (5.43)$$

donde los elementos de la matriz C son:

		Columna		
		1 2 M	M+1 M+N-1	
Fila	j	$C_{ij} = \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i) w_s(i) \cdot$ $\{\alpha_r(ij) \alpha_s(iu) + \alpha_r(iu) \alpha_s(ij)\}$ $j \leq u$	$C_{ij} = \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i) w_s(i) \cdot$ $\{\beta_r(ik) \alpha_s(iu) + \alpha_r(iu) \beta_s(ik)\}$ $j \leq u$	$j \leq u$
	$C_{ij} = \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i) w_s(i) \cdot$ $\{\alpha_r(ij) \beta_s(iv) + \beta_r(iv) \alpha_s(ij)\}$ $j > u$	$C_{ij} = \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i) w_s(i) \cdot$ $\{\beta_r(ik) \beta_s(iv) + \beta_r(iv) \beta_s(ik)\}$ $j > u$	$j > u$	
		$k \leq u$	$k > u$	(5.44)

los de la matriz S:

$$\begin{aligned}
S_j &= - \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i) w_s(i) [D_r(i) \alpha_s(iu) + D_s(i) \alpha_r(iu)] \quad \text{para } j \leq u \\
S_j &= - \sum_i \sum_r \sum_s w_r(i) w_s(i) [D_r(i) \beta_s(iv) + D_s(i) \beta_r(iv)] \quad \text{para } j > u
\end{aligned} \quad (5.45)$$

y los de δD

$$\begin{aligned}\delta d_j &= \delta A_j \text{ para } j \leq u \\ \delta d_j &= \delta B_{j+1-u} \text{ para } j > u\end{aligned}\quad (5.46)$$

La solución del sistema de ecuaciones (5.41) y (5.42) ($\delta A_1^\circ, \delta A_2^\circ, \dots, \delta A_m^\circ, \delta B_2^\circ, \dots, \delta B_n^\circ$) es una primera aproximación de los A_j° y B_k° necesaria para obtener los parámetros A_j y B_k . Si algún $|\delta d_j| > \epsilon$, los A_j° y B_k° se sustituyen por $(A_j^\circ + \delta A_j)$ y $(B_k^\circ + \delta B_k)$ respectivamente, y el proceso se repite con los valores mejorados de los parámetros hasta que todos los δd_j son menores que ϵ , una cantidad arbitraria tan pequeña como se quiera.

Al resolver por primera vez el sistema para hallar la primera aproximación suponemos la disolución como regular, lo que implica que:

$$\begin{aligned}A_2^\circ &= A_3^\circ = \dots = A_m^\circ = 0 \\ B_2^\circ &= B_3^\circ = \dots = B_n^\circ = 0 \\ B_1^\circ &= 1 \\ A_1^\circ &= 4 \ln[2\bar{p}/(p_1^\circ + p_2^\circ)]\end{aligned}\quad (5.47)$$

donde \bar{p} , presión para $x=0.5$, se calcula por interpolación de los datos experimentales.

Con esos valores de A_j y B_k se calcula $\ln \gamma_1$ mediante (5.27), y con éste, usando un método iterativo de Newton-Raphson se calcula y_1 , tomando como valor de partida la expresión

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1 + \ln \frac{p_1^\circ x_1}{p} - \frac{(v_1^\circ - B_{11})(p_1^\circ - p)}{RT} \quad (5.48)$$

que se amplía en las restantes iteraciones con el término $o(1-y_1)^2 \delta_{12}/RT$. Como criterio de convergencia se usa $\Delta y_1 < 5 \times 10^{-5}$.

De forma análoga se calcula y_2 , y mediante y_1 y y_2 calculamos p_1 y p_2 con las expresiones (5.29) y (5.30). Calculando $\alpha_m(ij)$ y $\beta_m(ik)$ mediante la tabla 5.2 podemos obtener los elementos de -

las matrices C y S. Invirtiendo la matriz cuadrada C obtenemos δD . El proceso se repite con el nuevo conjunto de parámetros obtenido añadiendo δd_j a los valores primitivos.

5.4.- RESULTADOS

Se han estudiado seis criterios de minimización, que son los siguientes:

$$1.- \sum \Delta p_i^2 = \min.$$

$$2.- \sum \Delta y_i^2 = \min.$$

$$3.- \sum \Delta g_i^2 = \min.$$

$$4.- \sum \Delta \mu_i^2 = \min.$$

$$5.- \sum (\Delta p_i^2 + \Delta g_i^2) = \min.$$

$$6.- \sum (\Delta p_i^2 + \Delta y_i^2 + \Delta g_i^2 + \Delta \mu_i^2) = \min.$$

Los resultados obtenidos aparecen en las tablas 5.3 a 5.12. En ellas se dan, para cada uno de los aproximantes, los valores de los coeficientes A_j (multiplicados por RT) y B_k , y las desviaciones standard de la composición del vapor $\sigma(y)$, de la presión $\sigma(p)$ en Pa, de la energía libre de Gibbs de exceso $\sigma(G^E)$ en $J.mol^{-1}$ y de μ , $\sigma(\mu)$.

La desviación standard se ha calculado mediante la expresión

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum [m_i(\text{exp}) - m_i(\text{calc})]^2}{n - (M + N - 1)}} \quad (5.49)$$

donde los distintos símbolos tienen el significado ya indicado anteriormente.

A la vista de los resultados pueden apuntarse las siguientes

conclusiones:

- Los aproximantes con M y N distintos de cero dan peores ajustes de los datos experimentales que las series directa [M/O] e inversa [O/N], por lo que no han sido incluidos en las tablas.
- Para los tres sistemas estudiados, los criterios 2 y 4 ajustan muy bien los valores experimentales de la composición del vapor, pero no así los de la presión y la energía libre de Gibbs de exceso, que presentan desviaciones mayores que el error experimental (tablas 5.4 y 5.6).
- Para un criterio dado, las diferencias de los ajustes para los distintos Padés son mínimas.
- Los criterios 3 y 6 ajustan mejor que los demás la G^E , pero sin embargo dan una desviación standard de la presión superior al error experimental.
- Los criterios 1 y 5 son los que dan mejores resultados. Para un mismo aproximante de Padé, dan valores muy parecidos de las desviaciones standard; el segundo da desviaciones de G^E menores, pero las desviaciones en la presión son ligeramente mayores, aunque ambos inferiores al error experimental.

Las conclusiones anteriores son validas para los tres sistemas, por lo que para las mezclas de 1-bromobutano con tolueno y etilbenceno sólo se dan las tablas correspondientes a los criterios 1 y 5.

De todos los aproximantes, se ha elegido el [1/0] del criterio 5 para compararlo con los datos experimentales, ya que es el que teniendo menor grado presenta menores desviaciones standard. Los valores obtenidos para cada sistema se dan en el capítulo siguiente.

Tabla 5.3.- Tabla de Padé. Criterio 1. 1-Bromobutano+Benceno.

$[0/0]$ $A_1 = -69.81$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 16$ $\sigma(G^E) = 2.22$ $\sigma(\mu) = 0.0050$	
$[1/0]$ $A_1 = -68.36$ $A_2 = 5.78$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 13$ $\sigma(G^E) = 1.82$ $\sigma(\mu) = 0.0050$	$[0/1]$ $A_1 = -68.36$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.081$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 14$ $\sigma(G^E) = 1.84$ $\sigma(\mu) = 0.0050$
$[2/0]$ $A_1 = -68.57$ $A_2 = 6.40$ $A_3 = 2.94$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 14$ $\sigma(G^E) = 1.81$ $\sigma(\mu) = 0.0050$	$[0/2]$ $A_1 = -68.54$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.092$ $B_3 = 0.042$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 14$ $\sigma(G^E) = 1.83$ $\sigma(\mu) = 0.0051$
$[3/0]$ $A_1 = -68.97$ $A_2 = 3.19$ $A_3 = 6.48$ $A_4 = 15.45$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 12$ $\sigma(G^E) = 1.75$ $\sigma(\mu) = 0.0051$	$[0/3]$ $A_1 = -69.08$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.042$ $B_3 = 0.129$ $B_4 = 0.279$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 12$ $\sigma(G^E) = 1.74$ $\sigma(\mu) = 0.0052$
$[4/0]$ $A_1 = -69.30$ $A_2 = 4.52$ $A_3 = 15.35$ $A_4 = 8.17$ $A_5 = -24.97$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 12$ $\sigma(G^E) = 1.85$ $\sigma(\mu) = 0.0057$	$[0/4]$ $A_1 = -69.27$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.066$ $B_3 = 0.222$ $B_4 = 0.139$ $B_5 = -0.314$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 12$ $\sigma(G^E) = 1.84$ $\sigma(\mu) = 0.0057$
$[5/0]$ $A_1 = -69.28$ $A_2 = 4.73$ $A_3 = 15.08$ $A_4 = 6.39$ $A_5 = -23.97$ $A_6 = 3.26$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 12$ $\sigma(G^E) = 1.89$ $\sigma(\mu) = 0.0058$	$[0/5]$ $A_1 = -69.23$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.069$ $B_3 = 0.214$ $B_4 = 0.107$ $B_5 = -0.283$ $B_6 = 0.066$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 12$ $\sigma(G^E) = 1.87$ $\sigma(\mu) = 0.0058$

Tabla 5.4.- Tabla de Padé. Criterio 2. 1-Bromobutano+Benceno

$[0/0]$ $A_1 = 88.19$ $\sigma(y) = 0.0046$ $\sigma(p) = 609$ $\sigma(G^E) = 30.51$ $\sigma(\mu) = 0.0297$	$[1/0]$ $A_1 = -87.77$ $A_2 = 30.34$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 95$ $\sigma(G^E) = 4.77$ $\sigma(\mu) = 0.0049$
$[3/0]$ $A_1 = -85.35$ $A_2 = 16.14$ $A_3 = 8.38$ $A_4 = 55.41$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 93$ $\sigma(G^E) = 4.57$ $\sigma(\mu) = 0.0057$	$[4/0]$ $A_1 = -48.98$ $A_2 = 16.27$ $A_3 = 2.66$ $A_4 = 39.44$ $A_5 = 177.81$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 109$ $\sigma(G^E) = 5.76$ $\sigma(\mu) = 0.0073$

Tabla 5.5.- Tabla de Padé. Criterio 3. 1-Bromobutano-Benceno

<p>[0/0]</p> <p>$A_1 = -62.31$ $\sigma(y) = 0.0011$ $\sigma(p) = 33$ $\sigma(G^E) = 1.80$ $\sigma(u) = 0.0057$</p>	
<p>[1/0]</p> <p>$A_1 = -63.02$ $\sigma(y) = 0.0010$ $A_2 = 21.79$ $\sigma(p) = 28$ $\sigma(G^E) = 1.14$ $\sigma(u) = 0.0057$</p>	<p>[0/1]</p> <p>$A_1 = -61.95$ $\sigma(y) = 0.0010$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 31$ $B_2 = 0.333$ $\sigma(G^E) = 1.18$ $\sigma(u) = 0.0060$</p>
<p>[2/0]</p> <p>$A_1 = -63.38$ $\sigma(y) = 0.0010$ $A_2 = 21.53$ $\sigma(p) = 29$ $A_3 = 2.41$ $\sigma(G^E) = 1.17$ $\sigma(u) = 0.0058$</p>	<p>[0/2]</p> <p>$A_1 = -62.86$ $\sigma(y) = 0.0010$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 29$ $B_2 = 0.353$ $\sigma(G^E) = 1.18$ $B_3 = 0.105$ $\sigma(u) = 0.0059$</p>
<p>[3/0]</p> <p>$A_1 = -63.39$ $\sigma(y) = 0.0009$ $A_2 = 13.86$ $\sigma(p) = 26$ $A_3 = 1.15$ $\sigma(G^E) = 1.14$ $A_4 = 21.05$ $\sigma(u) = 0.0058$</p>	<p>[0/3]</p> <p>$A_1 = -64.02$ $\sigma(y) = 0.0009$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 25$ $B_2 = 0.210$ $\sigma(G^E) = 1.11$ $B_3 = 0.219$ $\sigma(u) = 0.0061$ $B_4 = 0.447$</p>
<p>[4/0]</p> <p>$A_1 = -64.72$ $\sigma(y) = 0.010$ $A_2 = 13.41$ $\sigma(p) = 26$ $A_3 = 26.05$ $\sigma(G^E) = 1.12$ $A_4 = 22.38$ $\sigma(u) = 0.0068$ $A_5 = -43.96$</p>	<p>[0/4]</p> <p>$A_1 = -64.11$ $\sigma(y) = 0.0010$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 26$ $B_2 = 0.219$ $\sigma(G^E) = 1.14$ $B_3 = 0.255$ $\sigma(u) = 0.0063$ $B_4 = 0.420$ $B_5 = -0.069$</p>
<p>[5/0]</p> <p>$A_1 = -64.72$ $\sigma(y) = 0.0011$ $A_2 = 9.75$ $\sigma(p) = 28$ $A_3 = 25.15$ $\sigma(G^E) = 1.16$ $A_4 = 50.08$ $\sigma(u) = 0.0070$ $A_5 = -42.69$ $A_6 = -36.52$</p>	<p>[0/5]</p> <p>$A_1 = -64.79$ $\sigma(y) = 0.0010$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 26$ $B_2 = 0.143$ $\sigma(G^E) = 1.16$ $B_3 = 0.507$ $\sigma(u) = 0.0069$ $B_4 = 1.150$ $B_5 = -0.572$ $B_6 = -1.067$</p>

Tabla 5.6.- Tabla de Padé. Criterio 4. 1-Bromobutano+Benceno

<p>[0/0]</p> <p>$A_1 = -90.38$ $\sigma(y) = 0.0008$ $\sigma(p) = 85$ $\sigma(G^E) = 5.88$ $\sigma(\mu) = 0.0047$</p>	
<p>[1/0]</p> <p>$A_1 = -92.20$ $\sigma(y) = 0.0005$ $A_2 = 21.76$ $\sigma(p) = 113$ $\sigma(G^E) = 6.17$ $\sigma(\mu) = 0.0048$</p>	<p>[0/1]</p> <p>$A_1 = -93.95$ $\sigma(y) = 0.0005$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 124$ $B_2 = 0.234$ $\sigma(G^E) = 6.65$ $\sigma(\mu) = 0.0051$</p>
<p>[2/0]</p> <p>$A_1 = -93.09$ $\sigma(y) = 0.0005$ $A_2 = 21.85$ $\sigma(p) = 116$ $A_3 = -2.53$ $\sigma(G^E) = 6.30$ $\sigma(\mu) = 0.0049$</p>	<p>[0/2]</p> <p>$A_1 = -95.69$ $\sigma(y) = 0.0005$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 136$ $B_2 = 0.228$ $\sigma(G^E) = 7.28$ $B_3 = -0.053$ $\sigma(\mu) = 0.0056$</p>
<p>[3/0]</p> <p>$A_1 = -90.40$ $\sigma(y) = 0.0005$ $A_2 = 17.77$ $\sigma(p) = 117$ $A_3 = -1.41$ $\sigma(G^E) = 6.07$ $A_4 = 32.26$ $\sigma(\mu) = 0.0055$</p>	<p>[0/3]</p> <p>$A_1 = -94.06$ $\sigma(y) = 0.0005$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 136$ $B_2 = 0.193$ $\sigma(G^E) = 7.00$ $B_3 = 0.023$ $\sigma(\mu) = 0.0064$ $B_4 = 0.335$</p>
<p>[4/0]</p> <p>$A_1 = -97.49$ $\sigma(y) = 0.0005$ $A_2 = 17.41$ $\sigma(p) = 156$ $A_3 = 1.36$ $\sigma(G^E) = 8.02$ $A_4 = 36.31$ $\sigma(\mu) = 0.0073$ $A_5 = -40.20$</p>	<p>[0/4]</p> <p>$A_1 = -96.26$ $\sigma(y) = 0.0005$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 151$ $B_2 = 0.195$ $\sigma(G^E) = 7.73$ $B_3 = 0.037$ $\sigma(\mu) = 0.0071$ $B_4 = 0.282$ $B_5 = -0.149$</p>

Tabla 5.7.- Tabla de Padé. Criterio 5. 1-Bromobutano+Benceno.

$[0/0]$ $A_1 = -68.31$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 16$ $\sigma(G^E) = 2.05$ $\sigma(\mu) = 0.0051$	
$[1/0]$ $A_1 = -65.55$ $A_2 = 10.76$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 15$ $\sigma(G^E) = 1.52$ $\sigma(\mu) = 0.0051$	$[0/1]$ $A_1 = -66.50$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.130$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 15$ $\sigma(G^E) = 1.55$ $\sigma(\mu) = 0.0052$
$[2/0]$ $A_1 = -66.89$ $A_2 = 9.46$ $A_3 = 3.03$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 15$ $\sigma(G^E) = 1.53$ $\sigma(\mu) = 0.0052$	$[0/2]$ $A_1 = -66.78$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.140$ $B_3 = 0.047$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 15$ $\sigma(G^E) = 1.55$ $\sigma(\mu) = 0.0052$
$[3/0]$ $A_1 = -67.43$ $A_2 = 4.98$ $A_3 = 5.97$ $A_4 = 17.34$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 14$ $\sigma(G^E) = 1.50$ $\sigma(\mu) = 0.0052$	$[0/3]$ $A_1 = -67.61$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.068$ $B_3 = 0.145$ $B_4 = 0.334$ $\sigma(y) = 0.0009$ $\sigma(p) = 13$ $\sigma(G^E) = 1.49$ $\sigma(\mu) = 0.0054$
$[4/0]$ $A_1 = -67.85$ $A_2 = 6.87$ $A_3 = 18.65$ $A_4 = 10.10$ $A_5 = -30.56$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 13$ $\sigma(G^E) = 1.55$ $\sigma(\mu) = 0.0059$	$[0/4]$ $A_1 = -67.78$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.103$ $B_3 = 0.269$ $B_4 = 0.176$ $B_5 = -0.352$ $\sigma(y) = 0.0011$ $\sigma(p) = 13$ $\sigma(G^E) = 1.55$ $\sigma(\mu) = 0.0059$
$[5/0]$ $A_1 = -67.81$ $A_2 = 7.29$ $A_3 = 18.08$ $A_4 = 6.16$ $A_5 = -28.90$ $A_6 = 6.55$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 14$ $\sigma(G^E) = 1.58$ $\sigma(\mu) = 0.0061$	$[0/5]$ $A_1 = -67.75$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.107$ $B_3 = 0.257$ $B_4 = 0.137$ $B_5 = -0.316$ $B_6 = 0.074$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 13$ $\sigma(G^E) = 1.58$ $\sigma(\mu) = 0.0060$

Tabla 5.8.- Tabla de Padé. Criterio 6. 1-Bromobutano+Benceno

<p>[0/0]</p> <p>$A_1 = -64.36$ $\sigma(y) = 0.0010$ $\sigma(p) = 19$ $\sigma(G^E) = 1.91$ $\sigma(\mu) = 0.0052$</p>	
<p>[1/0]</p> <p>$A_1 = -62.31$ $\sigma(y) = 0.0010$ $A_2 = 20.96$ $\sigma(p) = 26$ $\sigma(G^E) = 1.15$ $\sigma(\mu) = 0.0057$</p>	<p>[0/1]</p> <p>$A_1 = -61.68$ $\sigma(y) = 0.0010$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 29$ $B_2 = 0.307$ $\sigma(G^E) = 1.18$ $\sigma(\mu) = 0.0059$</p>
<p>[2/0]</p> <p>$A_1 = -63.49$ $\sigma(y) = 0.0009$ $A_2 = 21.57$ $\sigma(p) = 27$ $A_3 = 9.12$ $\sigma(G^E) = 1.18$ $\sigma(\mu) = 0.0057$</p>	<p>[0/2]</p> <p>$A_1 = -62.90$ $\sigma(y) = 0.0010$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 28$ $B_2 = 0.360$ $\sigma(G^E) = 1.19$ $B_3 = 0.196$ $\sigma(\mu) = 0.0058$</p>
<p>[3/0]</p> <p>$A_1 = -64.02$ $\sigma(y) = 0.0009$ $A_2 = 12.27$ $\sigma(p) = 25$ $A_3 = 10.00$ $\sigma(G^E) = 1.17$ $A_4 = 27.10$ $\sigma(\mu) = 0.0056$</p>	<p>[0/3]</p> <p>$A_1 = -64.69$ $\sigma(y) = 0.0009$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 25$ $B_2 = 0.201$ $\sigma(G^E) = 1.14$ $B_3 = 0.417$ $\sigma(\mu) = 0.0062$ $B_4 = 0.645$</p>
<p>[4/0]</p> <p>$A_1 = -64.92$ $\sigma(y) = 0.0009$ $A_2 = 13.32$ $\sigma(p) = 26$ $A_3 = 28.20$ $\sigma(G^E) = 1.16$ $A_4 = 25.24$ $\sigma(\mu) = 0.0064$ $A_5 = -32.80$</p>	<p>[0/4]</p> <p>$A_1 = -64.76$ $\sigma(y) = 0.0009$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 26$ $B_2 = 0.213$ $\sigma(G^E) = 1.17$ $B_3 = 0.453$ $\sigma(\mu) = 0.0063$ $B_4 = 0.607$ $B_5 = -0.080$</p>
<p>[5/0]</p> <p>$A_1 = -64.76$ $\sigma(y) = 0.0009$ $A_2 = 18.07$ $\sigma(p) = 26$ $A_3 = 26.87$ $\sigma(G^E) = 1.19$ $A_4 = -11.50$ $\sigma(\mu) = 0.0065$ $A_5 = -31.10$ $A_6 = 48.06$</p>	<p>[0/5]</p> <p>$A_1 = -64.39$ $\sigma(y) = 0.0009$ $B_1 = 1.000$ $\sigma(p) = 25$ $B_2 = 0.237$ $\sigma(G^E) = 1.20$ $B_3 = 0.300$ $\sigma(\mu) = 0.0063$ $B_4 = 0.272$ $B_5 = 0.239$ $B_6 = 0.551$</p>

Tabla 5.9.- Tabla de Padé. Criterio 1. 1-Bromobutano+Tolueno

$[0/0]$ $A_1 = -77.24$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.40$ $\sigma(\mu) = 0.0041$	
$[1/0]$ $A_1 = -77.31$ $A_2 = 0.85$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.43$ $\sigma(\mu) = 0.0042$	$[0/1]$ $A_1 = -77.31$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.011$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.41$ $\sigma(\mu) = 0.0042$
$[2/0]$ $A_1 = -77.70$ $A_2 = 0.49$ $A_3 = 2.97$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.43$ $\sigma(\mu) = 0.0044$	$[0/2]$ $A_1 = -77.71$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.006$ $B_3 = 0.040$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.43$ $\sigma(\mu) = 0.0044$
$[3/0]$ $A_1 = -77.67$ $A_2 = -0.07$ $A_3 = 2.74$ $A_4 = 1.75$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.44$ $\sigma(\mu) = 0.0045$	$[0/3]$ $A_1 = -77.68$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = -0.001$ $B_3 = 0.036$ $B_4 = 0.024$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.45$ $\sigma(\mu) = 0.0044$
$[4/0]$ $A_1 = -77.94$ $A_2 = -0.58$ $A_3 = 8.35$ $A_4 = 3.54$ $A_5 = -11.12$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.46$ $\sigma(\mu) = 0.0046$	$[0/4]$ $A_1 = -77.95$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = -0.008$ $B_3 = 0.111$ $B_4 = 0.047$ $B_5 = -0.147$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.46$ $\sigma(\mu) = 0.0046$
$[5/0]$ $A_1 = -77.97$ $A_2 = 0.39$ $A_3 = 9.29$ $A_4 = -4.48$ $A_5 = -13.23$ $A_6 = 11.57$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.48$ $\sigma(\mu) = 0.0047$	$[0/5]$ $A_1 = -77.98$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.004$ $B_3 = 0.121$ $B_4 = -0.052$ $B_5 = -0.171$ $B_6 = 0.142$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.48$ $\sigma(\mu) = 0.0047$

Tabla 5.10. Tabla de Padé. Criterio 5. 1-Bromobutano+Tolueno

$[0/0]$ $A_1 = -77.79$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.35$ $\sigma(\mu) = 0.0041$	
$[1/0]$ $A_1 = -77.94$ $A_2 = 0.76$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.35$ $\sigma(\mu) = 0.0042$	$[0/1]$ $A_1 = -77.83$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.009$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.35$ $\sigma(\mu) = 0.0042$
$[2/0]$ $A_1 = -78.15$ $A_2 = 0.51$ $A_3 = 2.20$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.36$ $\sigma(\mu) = 0.0043$	$[0/2]$ $A_1 = -78.16$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.007$ $B_3 = 0.029$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.36$ $\sigma(\mu) = 0.0043$
$[3/0]$ $A_1 = -78.17$ $A_2 = 1.15$ $A_3 = 2.41$ $A_4 = -1.92$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.37$ $\sigma(\mu) = 0.0044$	$[0/3]$ $A_1 = -78.18$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.015$ $B_3 = 0.032$ $B_4 = -0.025$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.36$ $\sigma(\mu) = 0.0045$
$[4/0]$ $A_1 = -78.45$ $A_2 = 0.79$ $A_3 = 7.71$ $A_4 = -0.75$ $A_5 = -9.95$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.37$ $\sigma(\mu) = 0.0046$	$[0/4]$ $A_1 = -78.46$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.010$ $B_3 = 0.101$ $B_4 = -0.009$ $B_5 = -0.130$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.37$ $\sigma(\mu) = 0.0046$
$[5/0]$ $A_1 = -78.46$ $A_2 = 1.14$ $A_3 = 7.98$ $A_4 = -3.49$ $A_5 = -10.51$ $A_6 = 3.76$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.38$ $\sigma(\mu) = 0.0047$	$[0/5]$ $A_1 = -78.46$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.014$ $B_3 = 0.104$ $B_4 = -0.041$ $B_5 = -0.136$ $B_6 = 0.044$ $\sigma(y) = 0.0006$ $\sigma(p) = 4$ $\sigma(G^E) = 0.38$ $\sigma(\mu) = 0.0047$

Tabla 5.11.-Tabla de Padé.Criterio 1. 1-Bromobutano+Etilbenceno

$[0/0]$ $A_1 = 24.45$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.72$ $\sigma(\mu) = 0.0081$	
$[1/0]$ $A_1 = 24.13$ $A_2 = 1.17$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.69$ $\sigma(\mu) = 0.0083$	$[0/1]$ $A_1 = 24.07$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = -0.057$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.75$ $\sigma(\mu) = 0.0082$
$[2/0]$ $A_1 = 24.76$ $A_2 = -1.88$ $A_3 = 7.07$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.51$ $\sigma(\mu) = 0.0082$	$[0/2]$ $A_1 = 25.12$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.105$ $B_3 = -0.280$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.45$ $\sigma(\mu) = 0.0082$
$[3/0]$ $A_1 = 25.44$ $A_2 = -1.86$ $A_3 = 10.65$ $A_4 = -8.22$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.43$ $\sigma(\mu) = 0.0084$	
$[4/0]$ $A_1 = 25.41$ $A_2 = -1.83$ $A_3 = 10.73$ $A_4 = -7.93$ $A_5 = -0.55$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.47$ $\sigma(\mu) = 0.0086$	
$[5/0]$ $A_1 = 25.77$ $A_2 = -2.79$ $A_3 = 10.79$ $A_4 = -6.03$ $A_5 = 4.21$ $A_6 = -7.85$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.47$ $\sigma(\mu) = 0.0088$	

Tabla 5.12.-Tabla de Padé.Criterio 5. 1-Bromobutano+Etilbenceno

$A_1 = 26.02$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.49$ $\sigma(\mu) = 0.0080$	
$A_1 = 26.04$ $A_2 = 3.63$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.49$ $\sigma(\mu) = 0.0081$	$[0/1]$ $A_1 = 25.70$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = -0.064$ $\sigma(y) = 0.0005$ $\sigma(p) = 8$ $\sigma(G^E) = 1.53$ $\sigma(\mu) = 0.0081$
$A_1 = 25.81$ $A_2 = -1.97$ $A_3 = 9.30$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.33$ $\sigma(\mu) = 0.0080$	$[0/2]$ $A_1 = 25.97$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.086$ $B_3 = -0.328$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.31$ $\sigma(\mu) = 0.0080$
$A_1 = 25.91$ $A_2 = -1.70$ $A_3 = 10.58$ $A_4 = -3.20$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.34$ $\sigma(\mu) = 0.0082$	$[0/3]$ $A_1 = 26.16$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.080$ $B_3 = -0.386$ $B_4 = 0.121$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.32$ $\sigma(\mu) = 0.082$
$A_1 = 25.94$ $A_2 = -1.71$ $A_3 = 10.36$ $A_4 = -3.71$ $A_5 = 1.03$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.37$ $\sigma(\mu) = 0.0084$	$[0/4]$ $A_1 = 25.95$ $B_1 = 1.000$ $B_2 = 0.071$ $B_3 = -0.407$ $B_4 = 0.059$ $B_5 = 0.120$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.37$ $\sigma(\mu) = 0.0084$
$A_1 = 26.28$ $A_2 = -3.28$ $A_3 = 9.46$ $A_4 = 2.40$ $A_5 = 12.80$ $A_6 = -20.27$ $\sigma(y) = 0.0004$ $\sigma(p) = 7$ $\sigma(G^E) = 1.38$ $\sigma(\mu) = 0.0085$	

BIBLIOGRAFIA

- 1.- REDLICH, O., KISTER, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345, (1948).
- 2.- HERRINGTON, E. F.: *Nature*, 160, 610, (1947).
- 3.- VAN NESS, H. C., BYER, S. M., GIBBS, R. E.: *A. I. Ch. E. J.*, 19, 238, (1973).
- 4.- ABBOTT, M. M., VAN NESS, H. C.: *J. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 21, 1962, (1975).
- 5.- MARSH, K. N.: *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 719, (1977).
- 6.- VAN NESS, H. C.: "*Classical Therm. of Non-Electrolyte Solutions*" Pergamon Press, New York, (1964).
- 7.- BARKER, J. A.: *Aust. J. Chem.*, 6, 207, (1953).
- 8.- DIAZ PEÑA, M.: *An. Física*, 66, 357, (1970).
- 9.- BAKER, G. A. Jr.: "*Essentials of Padé Approximants*", Academic Press New York, (1975).
- 10.- HÖPFNER, A., KREIBICH, U. T., SHÄFER, K. I.: *Ber. Bunsenges*, 74, 1016, (1970).
- 11.- DIAZ PEÑA, M.: *An. Física*, 66, 357, (1970).
- 12.- BRUIN, S.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 9, 305, (1970).
- 13.- PRAUSNITZ, J. M., ECKERT, C. A., ORYE, R. V., O'CONNEL, J. P.: "*Computer Calculations for Multicomponent Vapor Liquid Equilibria*", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1967).
- 14.- MA, K. T., McDERMOTT, C., ELLIS, S. R. M.: *I. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 32(3), 104, (1969).

- 15.- RENON, H., ASSELINEAU, L., COHEN, G., RAIMBAULT, C.: "*Calcul sur ordinateur des equilibres liquid-vapeur et liquid-liquid*", *Technip.*, Paris, (1971).
- 16.- MARINA, J. M., TASSIOS, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 12, 67, (1973).
- 17.- DEAK, G.: *Hung. J. Ind. Chem.*, 2, 95, (1974).
- 18.- WICHTERLE, I.: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 31, 3281, (1966).
- 19.- MERTL, I.: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 37, 375, (1972).
- 20.- HALA, E., PICK, J., FRIED, V., VILIM, O.: "*Vapor-Liquid Equilibrium*", Pergamon Press, New York, (1958).
- 21.- NAGAHAMA, K., SUZUKI, I., HIRATA, M.: *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 1, (1971).
- 22.- ESCUDERO, I.: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1979).
- 23.- HOLMES, M. J., VAN WINKLE, M.: *Ind. Eng. Chem.*, 62, 21, (1970).
- 24.- LARSON, C. D., TASSIOS, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 11, 35, (1972).
- 25.- SCHUBERT, E.: *Chem. Ing. Tech.*, 46, 73, (1974).
- 26.- KEMENY, S., MANCZINGER, J.: *Chem. Eng. Sci.*, 33, 71, (1978).
- 27.- BARD, Y., LAPIDUS, L.: *Catalysis Reviews*, 2(1), 67, (1968).
- 28.- FABRIES, J., RENON, H.: *AIChE J.*, 21, 735, (1975).
- 29.- ANDERSON, T. F., ABRAMS, D. S., GRENS, E. A.: *AIChE J.*, 24, 20, (1978).

- 30.- BOX, M. J.: *Technometrics*, 12, 219, (1970).
- 31.- OLOFSSON, G.: *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 53, 1805.
- 32.- McCALLA, T. R.: *"Introduction to Numerical Methods and FORTRAN Programming"*, Wiley, New York, (1967).

103

CAPITULO VI.-MEZCLAS BINARIAS

6.1.- VOLUMEN DE EXCESO

Se ha medido el volumen de exceso de los sistemas 1-Bromobutano+Benceno, 1-Bromobutano+Tolueno y 1-Bromobutano+Etilbenceno a 298.15, 308.15 y 318.15 K.

Los resultados experimentales obtenidos se recogen en las tablas 6.1, 6.2, 6.3, 6.15, 6.16, 6.17, 6.29, 6.30 y 6.31. En ellas, la primera columna corresponde a la fracción molar del componente 1 y la segunda a la densidad de la mezcla. En la última se dan las diferencias entre los valores de v^E experimentales y los calculados con el ajuste.

Los valores de v^E se han ajustado frente a la fracción molar del componente 1 a una ecuación del tipo:

$$Y = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (2x_1 - 1)^i \quad (6.1)$$

Los coeficientes y desviación standard del polinomio que, teniendo menor grado, ajusta mejor los datos experimentales se dan en las tablas 6.4, 6.18 y 6.32.

En las figuras 6.1, 6.8 y 6.15 se ha representado gráficamente el volumen molar de exceso frente a la fracción molar del componente 1 para las tres temperaturas. En estas figuras y en todas las demás del capítulo, la línea de trazo continuo es la obtenida con la ecuación de ajuste. Puesto que la variación con la temperatura es muy pequeña o nula en los sistemas 1-Bromobutano+Tolueno y 1-Bromobutano+Etilbenceno, se ha desplazado el origen de las curvas correspondientes a 308.15 y 318.15 K para poder observar la forma de las mismas.

En el sistema 1-Bromobutano+Benceno, el volumen de exceso es positivo y disminuye con la temperatura. En los otros dos sistemas es negativo, y menor en valor absoluto que en el caso de la mezcla con benceno. Con el tolueno no se observa variación con la temperatura y las tres curvas coinciden. En el caso del etilbenceno hay una pequeñísima variación, aumentando el volumen de exceso

en valor absoluto a medida que aumenta la temperatura.

6.2.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA

La compresibilidad isotérmica se ha medido para los tres sistemas antes mencionados a 298.15, 308.15, 318.15 y 333.15 K, recogiendo los datos experimentales en las tablas 6.5, 6.19 y 6.33. La primera columna corresponde a la fracción molar del componente 1 y la tercera a las diferencias entre los resultados experimentales de κ_T y los calculados con la ecuación de ajuste. Para las sustancias puras se han tomado los valores medios obtenidos de la tabla 4.10.

Los valores de κ_T se han ajustado a una ecuación del tipo:

$$Y = \sum_{i=0}^n A_i x_i^1 \quad (6.2)$$

para todas las temperaturas, eligiendo el grado óptimo de ajuste. Los coeficientes de dicho ajuste y su desviación standard se dan en las tablas 6.7, 6.21 y 6.35. En los ajustes se ha dado doble peso a las sustancias puras, cuya compresibilidad se ha medido dos veces.

Los valores de κ_T se han representado gráficamente frente a la fracción molar del componente 1, tal como se muestra en las figuras 6.2, 6.9 y 6.16.

Para los tres sistemas la compresibilidad isotérmica aumenta con la temperatura.

6.3.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION

Esta magnitud ha sido calculada para los sistemas y temperaturas indicados en el apartado 6.2. Los valores se dan en la segunda columna de las tablas 6.6, 6.20 y 6.34, y se han ajustado -

frente a la fracción molar a un polinomio del tipo (6.2), dando doble peso a las sustancias puras. Los coeficientes y desviación standard se dan en las tablas 6.8, 6.22 y 6.36.

Los resultados experimentales de $(\partial v/\partial p)_T$ se han representado frente a la fracción molar en las figuras 6.3, 6.10 y 6.17.

Se observa que $(\partial v/\partial p)_T$ aumenta en valor absoluto con la temperatura en los tres sistemas estudiados. Por otra parte, y como - en el caso del volumen de exceso, la mezcla con benceno presenta - un comportamiento distinto al de las mezclas con tolueno y etilben - ceno. En efecto, para la primera $(\partial v/\partial p)_T$ de la mezcla es ligera - mente menor en valor absoluto que para el sistema ideal de igual - composición, mientras que en las otras dos la situación se invierte.

6.4.- κ_T^E y $(\partial v^E/\partial p)_T$.

Las funciones de exceso κ_T^E y $(\partial v^E/\partial p)_T$ se han obtenido median - te las ecuaciones (3.18) y (3.15) respectivamente. Los resultados de κ_T^E se recogen en la cuarta columna de las tablas 6.5, 6.19 y - 6.33, y los de $(\partial v^E/\partial p)_T$ en la cuarta columna de las tablas 6.6, 6.20 y 6.34.

Para el sistema 1-Bromobutano +Benceno, κ_T^E es positiva pero - su valor es muy pequeño y cae dentro del error experimental, no ob - servándose variación con la temperatura.

En el caso de la mezcla 1-Bromobutano+Tolueno, κ_T^E es negativa y su valor cae también prácticamente dentro del error experimental, aunque puede observarse una pequeña variación con la temperatura.

Los dos sistemas anteriores son prácticamente ideales, por lo que los valores de κ_T^E no se han ajustado ni representado gráfica - mente.

Para el sistema 1-Bromobutano+Etilbenceno, κ_T^E es negativa, y sus valores se han ajustado a un polinomio del tipo (6.1). Los coe - ficientes y desviación standard del ajuste se dan en la tabla 6.37. La última columna de la tabla 6.33 corresponde a las diferencias -

entre los valores de κ_T^E experimentales y los calculados. En la figura 6.18 se ha representado κ_T^E frente a la fracción molar del 1-Bromobutano, siendo las curvas trazadas las obtenidas con el ajuste. Se observa que aunque el sistema es casi ideal, hay una cierta variación con la temperatura.

Los valores de $(\partial v^E/\partial p)_T$ se han ajustado a una ecuación del tipo (6.1) sólo para el sistema 1-Bromobutano+Etilbenceno. Los coeficientes y desviación standard del ajuste se dan en la tabla 6.38. En la última columna de la tabla 6.34 se dan las diferencias entre los valores de $(\partial v^E/\partial p)_T$ experimentales y calculados.

6.5.- ENERGIA LIBRE MOLAR DE EXCESO G^E .

Para los tres sistemas ya mencionados se ha calculado la energía libre molar de exceso a 70°C.

En las tablas 6.9, 6.23 y 6.39 se recogen los datos de las mezclas de composición conocida, necesarias para determinar las composiciones de las fases líquida y vapor por medida de índices de refracción. En cada una de ellas se dan los valores de la fracción molar del componente 1, los índices de refracción n , los índices de refracción de exceso n^E , calculados éstos mediante la ecuación (3.19), y las diferencias entre el índice de refracción experimental y el calculado.

Los valores de n y n^E se han ajustado a polinomios del tipo (6.2) y (6.1) respectivamente. En las tablas 6.10, 6.24 y 6.40 se indican los coeficientes del ajuste y las correspondientes desviaciones standard.

En las figuras 6.4, 6.11 y 6.19 se representan gráficamente n y n^E frente a la composición del 1-Bromobutano.

En las tablas 6.11, 6.25 y 6.41 se dan las fracciones molares de las fases líquida y vapor, x_1 e y_1 , las presiones de vapor medidas experimentalmente, p , y las presiones parciales de los componentes, p_1 y p_2 .

En las figuras 6.5, 6.12 y 6.20 se representa la composición de la fase vapor, y_1 , frente a la de la fase líquida, x_1 . En las figuras 6.6, 6.13 y 6.21 se representan los valores de las presiones de vapor en función de la composición en fase líquida del componente 1; en estas gráficas el trazo discontinuo representa el comportamiento ideal.

En las tablas 6.12, 6.26 y 6.42 se reseñan los valores de los coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 , y la energía libre de Gibbs de exceso.

Los valores de G^E se han ajustado a un polinomio del tipo (6.1). Los coeficientes de este ajuste y sus desviaciones standard se dan en las tablas 6.13, 6.27 y 6.43. El grado del polinomio elegido en cada caso se encuentra enmarcado en negro en las respectivas tablas. Se observa que debido a los pequeños valores de G^E prácticamente todos los grados ajustan igual los valores experimentales.

Para los sistemas 1-Bromobutano+Benceno y 1-Bromobutano+Tolueno, G^E tiene valores negativos algo superiores al error experimental. Para el 1-Bromobutano+Etilbenceno G^E es positiva, con valores dentro del error experimental. En definitiva, y de la misma forma que para las otras propiedades termodinámicas estudiadas los tres sistemas se comportan casi idealmente.

En las figuras 6.7 y 6.14 se representa G^E frente a la composición x_1 para los dos primeros sistemas citados. En la 6.22 se representa la diferencia $G_{\text{exp}}^E - G_{\text{calc}}^E$ para el sistema 1-Bromobutano+Etilbenceno, observándose que todas las desviaciones caen dentro del error experimental.

En las tablas 6.14, 6.28 y 6.44 se indican para cada fracción molar los valores de Δy , Δp , $\Delta \gamma_1$, $\Delta \gamma_2$ e ΔG^E calculados mediante el aproximante de Padé [1/0], así como las correspondientes desviaciones standard.

Tabla 6.1.- 1-Bromobutano(1) + Benceno(2).

 $T = 298.15\text{K}$

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.87370	0.0000	
0.09214	0.91582	0.1017	1
0.13190	0.93370	0.1243	-1
0.15890	0.94571	0.1360	0
0.19221	0.96039	0.1466	-4
0.28149	0.99884	0.1673	5
0.34879	1.02701	0.1754	0
0.42336	1.05744	0.1791	1
0.43436	1.06186	0.1792	3
0.48531	1.08214	0.1758	-2
0.53893	1.10311	0.1679	-8
0.58201	1.11968	0.1594	-1
0.64788	1.14458	0.1413	3
0.68323	1.15772	0.1296	5
0.75873	1.18527	0.1016	-2
0.89861	1.23443	0.0502	0
1.00000	1.26876	0.0000	

Tabla 6.2.- 1-Bromobutano(1) + Benceno(2)

T = 308.15K

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.86299	0.0000	
0.10863	0.91210	0.1071	6
0.15410	0.93226	0.1257	-10
0.20783	0.95565	0.1415	-6
0.25703	0.97667	0.1519	3
0.30754	0.99787	0.1590	7
0.35615	1.01791	0.1628	5
0.40747	1.03869	0.1644	3
0.44688	1.05440	0.1635	0
0.49595	1.07365	0.1600	1
0.54657	1.09320	0.1520	-8
0.60210	1.11425	0.1411	-3
0.65394	1.13356	0.1272	-6
0.69793	1.14968	0.1142	-5
0.74543	1.16680	0.1010	12
0.79623	1.18483	0.0835	1
0.90063	1.22089	0.0481	-1
1.00000	1.25420	0.0000	

Tabla 6.3.- 1-Bromobutano(1) + Benceno(2)

T = 318.15K

x_1	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$	$v^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.85221	0.0000	
0.11466	0.90357	0.1002	5
0.14235	0.91572	0.1122	-4
0.20970	0.94479	0.1329	-10
0.26096	0.96646	0.1425	-7
0.31822	0.99018	0.1501	11
0.35370	1.00465	0.1521	16
0.40344	1.02464	0.1506	0
0.45005	1.04304	0.1483	-1
0.48581	1.05695	0.1463	6
0.55374	1.08293	0.1355	-14
0.59832	1.09964	0.1284	-6
0.64303	1.11615	0.1187	-6
0.69578	1.13530	0.1062	2
0.75819	1.15753	0.0885	5
0.80422	1.17365	0.0736	4
0.90126	1.20681	0.0393	-1
1.00000	1.23949	0.0000	



Tabla 6.4.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(v^E)$ para el ajuste de $v^E(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$ según la ecuación (6.1).

T/K	298.15	308.15	318.15
A_0	0.697	0.637	0.576
A_1	-0.235	-0.219	-0.220
A_2	-0.095	-0.029	0.123
A_3	-0.252	-0.231	-0.214
A_4	0.567	0.524	0.179
$\sigma(v^E)$	0.0004	0.0007	0.0009

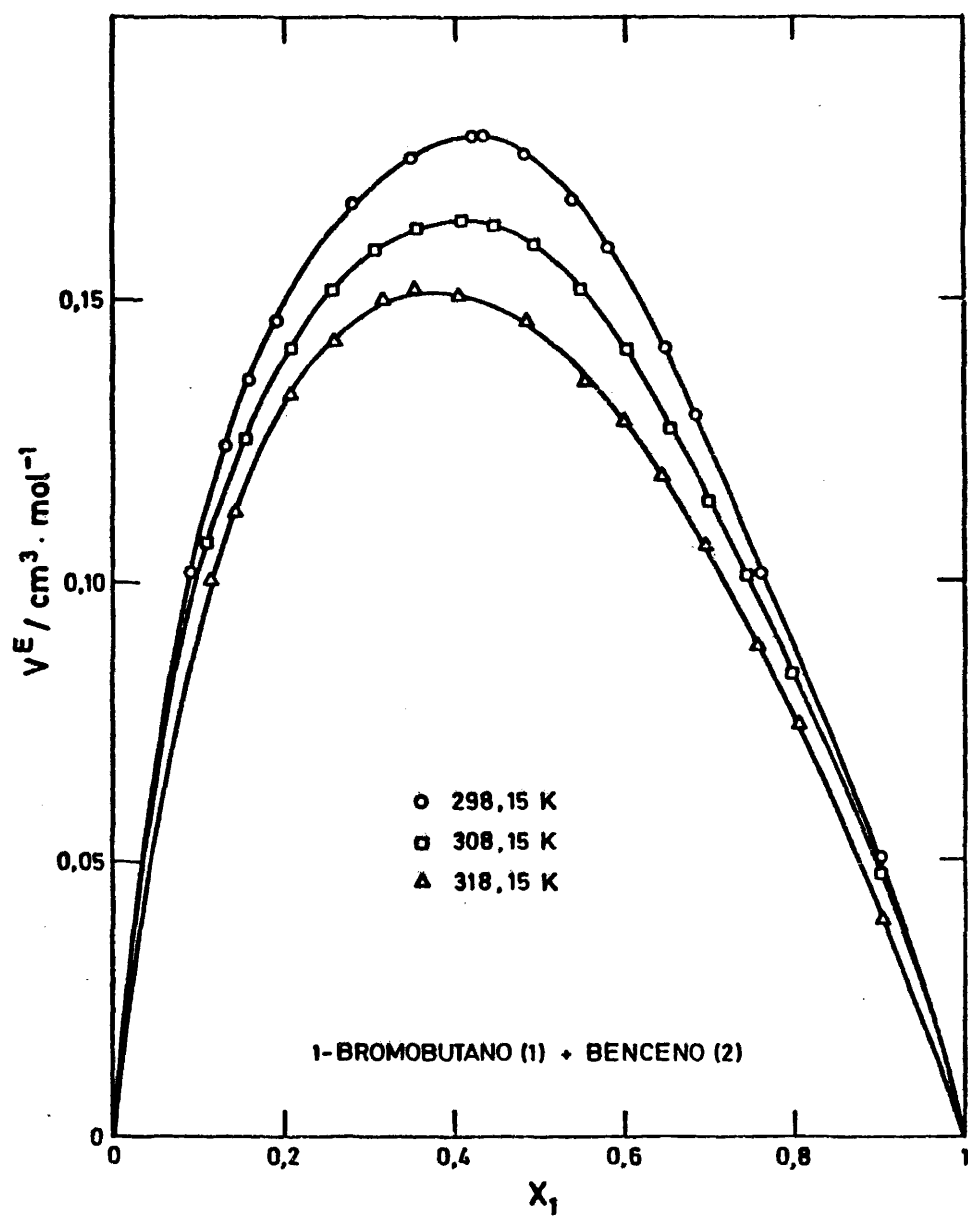


FIG. 6.1

Tabla 6.5.- 1-Bromobutano(1) + Benceno(2).

T/K	x_1	κ_T/TPa^{-1}		$\kappa_T^E/\text{TPa}^{-1}$
		Exp	Dif	
298.15	0.0000	962.7	0.6	
	0.1434	972.1	-1.8	-1.3
	0.2880	985.5	0.6	1.9
	0.3426	988.2	-0.7	0.9
	0.4506	995.3	-1.0	0.9
	0.4894	999.6	0.8	2.8
	0.5503	1004.1	1.4	3.4
	0.5795	1005.2	0.7	2.8
	0.6432	1007.8	-0.5	1.5
	0.7341	1013.2	-0.2	1.5
	0.8475	1018.8	-0.5	0.7
	1.0000	1026.3	0.3	
308.15	0.0000	1042.0	0.1	
	0.1434	1053.3	-0.3	0.3
	0.2880	1063.9	-0.7	0.5
	0.3426	1068.5	-0.1	1.2
	0.4506	1075.7	-0.3	1.2
	0.4894	1079.3	0.7	2.2
	0.5503	1083.5	0.9	2.5
	0.5795	1085.0	0.6	2.2
	0.6432	1088.4	0.1	1.5
	0.7341	1092.2	-1.4	-0.1
	0.8475	1099.5	-0.2	0.6
	1.0000	1107.4	0.2	

Tabla 6.5.- Continuación.

T/K	x_1	κ_T/TPa^{-1}		$\kappa_T^E/\text{TPa}^{-1}$
		Exp.	Dif.	Exp
318.15	0.0000	1131.2	0.9	
	0.1434	1141.2	-1.2	-1.3
	0.2880	1152.2	-1.5	-1.0
	0.3426	1156.2	-1.7	-1.0
	0.4506	1165.0	-0.6	0.4
	0.4894	1169.9	1.6	2.7
	0.5503	1173.8	1.3	2.5
	0.5795	1175.0	0.6	1.9
	0.6432	1178.9	0.4	1.7
	0.7341	1183.8	-0.3	1.0
	0.8475	1191.4	0.7	1.8
	1.0000	1198.4	-0.5	
333.15	0.0000	1280.7	-0.1	
	0.1434	1294.1	1.4	1.9
	0.2880	1303.7	-0.3	0.5
	0.3426	1307.3	-0.9	0.1
	0.4506	1314.9	-1.1	0.0
	0.4894	1317.7	-1.0	0.2
	0.5503	1322.9	0.1	1.2
	0.5795	1325.9	1.1	2.3
	0.6432	1330.6	1.7	2.9
	0.7341	1333.9	-0.7	0.3
	0.8475	1341.6	0.3	1.1
	1.0000	1349.5	-0.2	

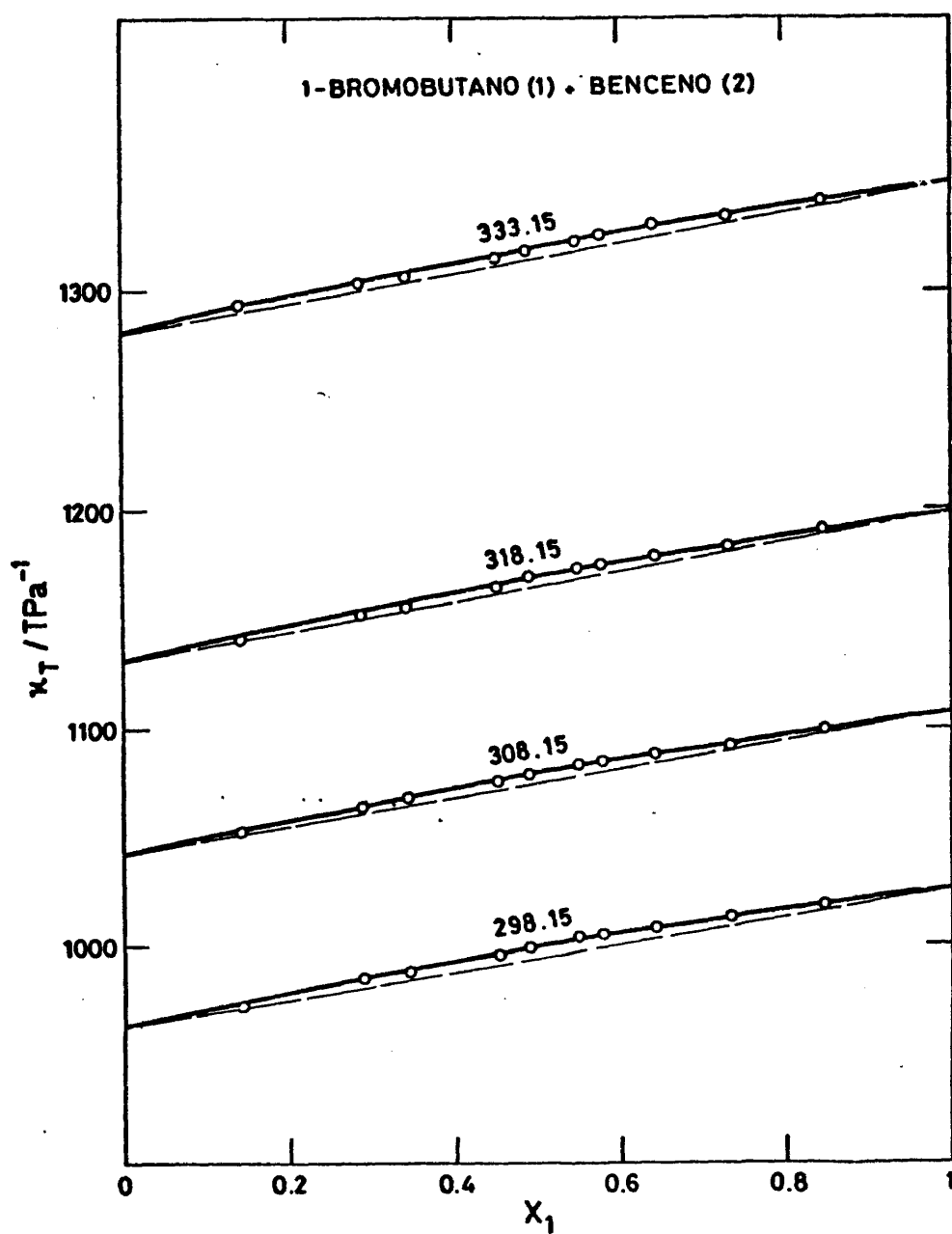


FIG. 6.2

Tabla 6.6.- 1-Bromobutano(1) + Benceno(2).

T/K	x_1	$-(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$
		Exp	Dif	
298.15	0.0000	86.07	-0.06	
	0.1434	89.51	0.18	0.12
	0.2880	93.39	-0.04	-0.18
	0.3426	94.65	0.08	-0.09
	0.4506	97.32	0.10	-0.09
	0.4894	98.47	-0.08	-0.27
	0.5503	100.04	-0.14	-0.34
	0.5795	100.70	-0.08	-0.28
	0.6432	102.15	0.04	-0.15
	0.7341	104.41	0.01	-0.16
	0.8475	107.14	0.04	-0.07
	1.0000	110.84	0.00	
308.15	0.0000	94.32	-0.02	
	0.1434	98.17	0.03	-0.03
	0.2880	102.04	0.08	-0.05
	0.3426	103.57	0.02	-0.12
	0.4506	106.45	0.04	-0.11
	0.4894	107.59	-0.07	-0.22
	0.5503	109.25	-0.10	-0.25
	0.5795	109.99	-0.07	-0.22
	0.6432	111.63	-0.02	-0.16
	0.7341	113.88	0.13	0.01
	0.8475	116.98	0.01	-0.06
	1.0000	120.99	-0.01	

Tabla 6.6.- Continuación.

T/K	x_1	$-(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$
		Exp	Dif	Exp
318.15	0.0000	103.69	-0.09	
	0.1434	107.69	0.12	0.12
	0.2880	111.88	0.16	0.10
	0.3426	113.46	0.18	0.09
	0.4506	116.70	0.07	-0.04
	0.4894	118.05	-0.16	-0.27
	0.5503	119.79	-0.13	-0.26
	0.5795	120.56	-0.06	-0.19
	0.6432	122.38	-0.05	-0.18
	0.7341	124.93	0.02	-0.10
	0.8475	128.28	-0.09	-0.19
	1.0000	132.48	0.06	
	0.0000	119.68	0.01	
	0.1434	124.48	-0.12	-0.18
333.15	0.2880	129.01	0.04	-0.05
	0.3426	130.73	0.10	-0.01
	0.4506	134.20	0.11	0.00
	0.4894	135.47	0.10	-0.02
	0.5503	137.54	-0.01	-0.13
	0.5795	138.59	-0.12	-0.24
	0.6432	140.71	-0.19	-0.30
	0.7341	143.37	0.07	-0.03
	0.8475	147.11	-0.04	-0.12
	1.0000	151.91	0.03	

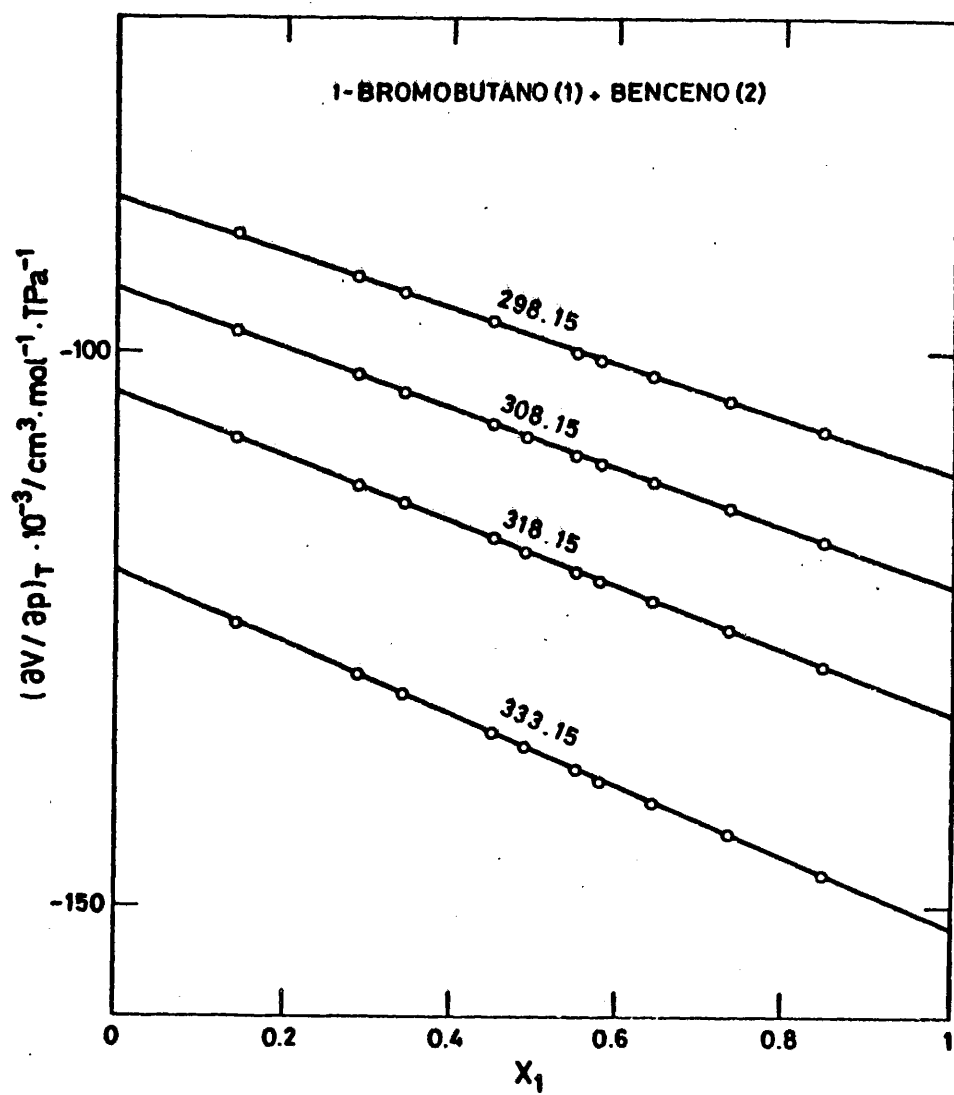


FIG. 6.3

Tabla 6.7.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T)$ para el ajuste de $\kappa_T(\text{TPa}^{-1})$, según la ecuación (6.2).

T/K	A_0	A_1	A_2	$\sigma(\kappa_T)$
298.15	962.2	85.3	-21.1	0.9
308.15	1041.8	84.5	-19.1	0.6
318.15	1130.3	86.4	-17.8	1.1
333.15	1280.8	85.4	-16.6	0.9

Tabla 6.8.- Coeficientes y desviación standard $\sigma\{(\partial v/\partial p)_T\}$ para el ajuste de $(\partial v/\partial p)_T(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{TPa}^{-1})$ según la ecuación (6.2).

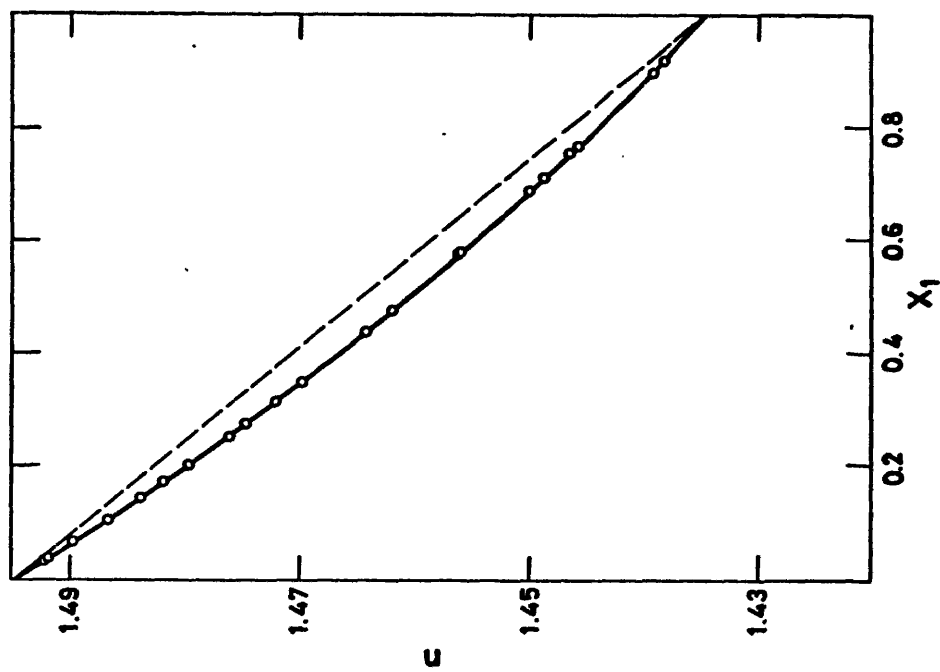
T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
298.15	-86.01	-25.74	0.91	0.09
308.15	-94.29	-27.37	0.69	0.07
318.15	-103.59	-29.49	0.54	0.12
333.15	-119.68	-32.66	0.40	0.10

Tabla 6.9.- Mezclas de composición conocida a 30°C del sistema 1-Bromobutano(1) + Benceno(2)

x_1	n	$-10^5 \cdot n^E$	$10^5(n_{\text{exp}} - n_{\text{calc}})$
0.0000	1.49465		-8
0.0297	1.49243	44	6
0.0341	1.49203	57	1
0.0638	1.48976	106	5
0.1025	1.48682	169	4
0.1417	1.48385	231	-4
0.1701	1.48184	261	0
0.1996	1.47970	299	-5
0.2524	1.47615	337	3
0.2723	1.47475	358	-3
0.3120	1.47218	377	2
0.3478	1.46983	397	-1
0.4358	1.46434	420	-2
0.4740	1.46208	416	2
0.5711	1.45640	402	-2
0.5741	1.45628	396	3
0.6871	1.45009	338	4
0.7096	1.44888	324	2
0.7533	1.44658	292	0
0.7662	1.44591	282	-1
0.8978	1.43938	146	-3
0.9170	1.43846	123	-4
1.0000	1.43472		4

Tabla 6.10.- Coeficientes y desviación standard para los ajustes de n y n^E .

	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
n	1.49470	-0.07950	0.02490	-0.00547	0.00004
n^E	-0.01680	0.00393	-0.00025	-0.00459	0.00006



1-BROMOBUTANO (1) - BENCENO (2)

FIG. 6.4

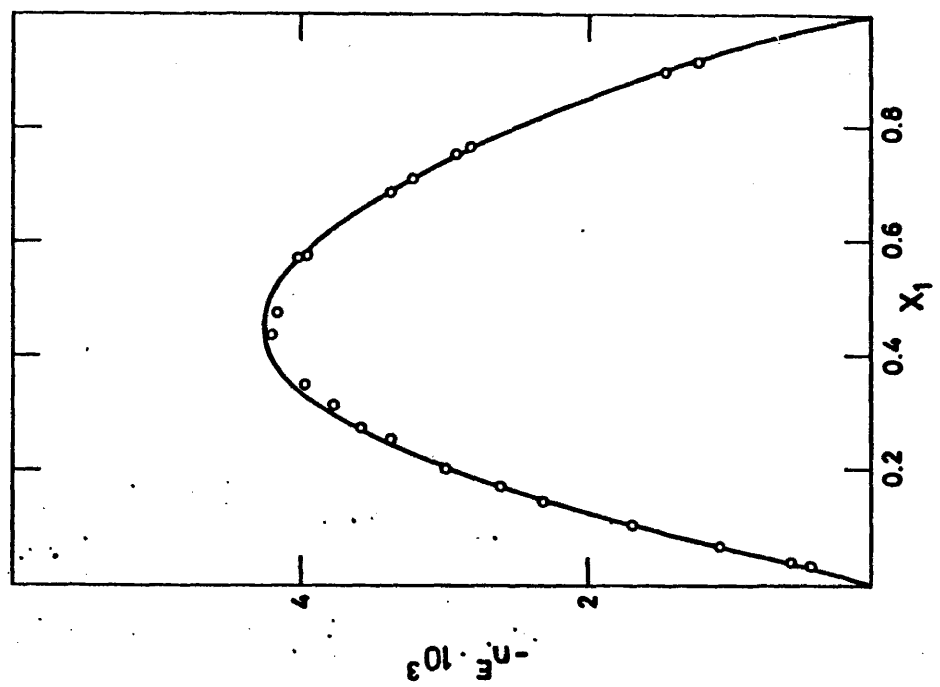


Tabla 6.11.- Presiones de vapor a 70°C del sistema
1-Bromobutano(1) + Benceno(2).

x_1	y_1	p/KPa	p_1/KPa	p_2/KPa
0.0000	0.0000	73.417	0.000	73.417
0.0365	0.0186	72.023	1.339	70.684
0.1058	0.0557	69.350	3.861	65.489
0.1332	0.0707	68.356	4.834	63.522
0.1726	0.0946	66.870	6.324	60.547
0.2432	0.1396	64.212	8.966	55.246
0.2806	0.1640	62.809	10.298	52.511
0.3108	0.1854	61.671	11.435	50.236
0.3323	0.2015	60.868	12.262	48.606
0.3530	0.2172	60.078	13.050	47.028
0.3711	0.2298	59.422	13.655	45.767
0.3956	0.2495	58.500	14.595	43.905
0.4183	0.2666	57.654	15.372	42.282
0.4508	0.2946	56.466	16.635	39.831
0.4853	0.3242	55.171	17.884	37.288
0.4902	0.3286	54.989	18.070	36.918
0.5146	0.3514	54.105	19.013	35.091
0.5316	0.3682	53.468	19.687	33.781
0.5773	0.4125	51.792	21.363	30.428
0.5988	0.4338	51.012	22.130	28.881
0.6438	0.4822	49.353	23.800	25.554
0.6791	0.5218	48.088	25.091	22.997
0.7245	0.5763	46.447	26.765	19.682
0.7874	0.6571	44.231	29.064	15.167
0.8207	0.7037	43.024	30.276	12.748
0.8573	0.7579	41.747	31.639	10.108
0.8925	0.8123	40.487	32.888	7.600
0.9208	0.8579	39.493	33.881	5.612
1.0000	1.0000	36.728	36.728	0.000

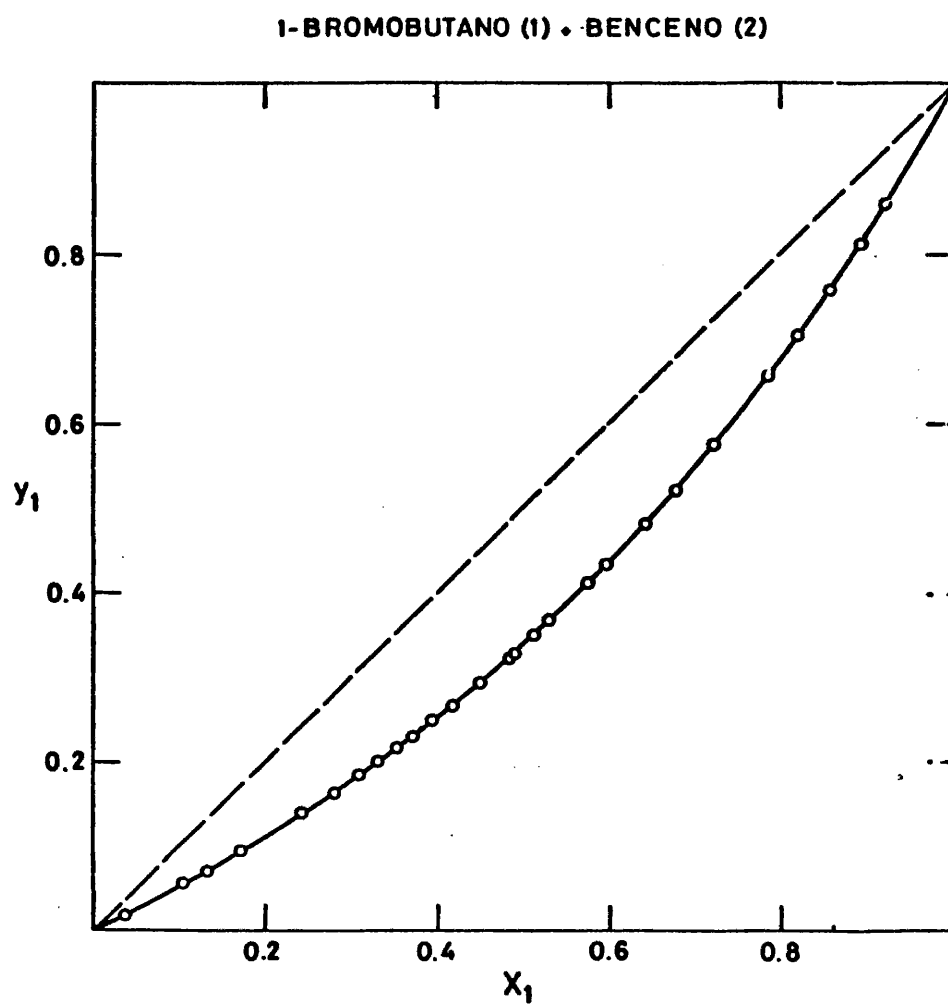


FIG. 6.5

125

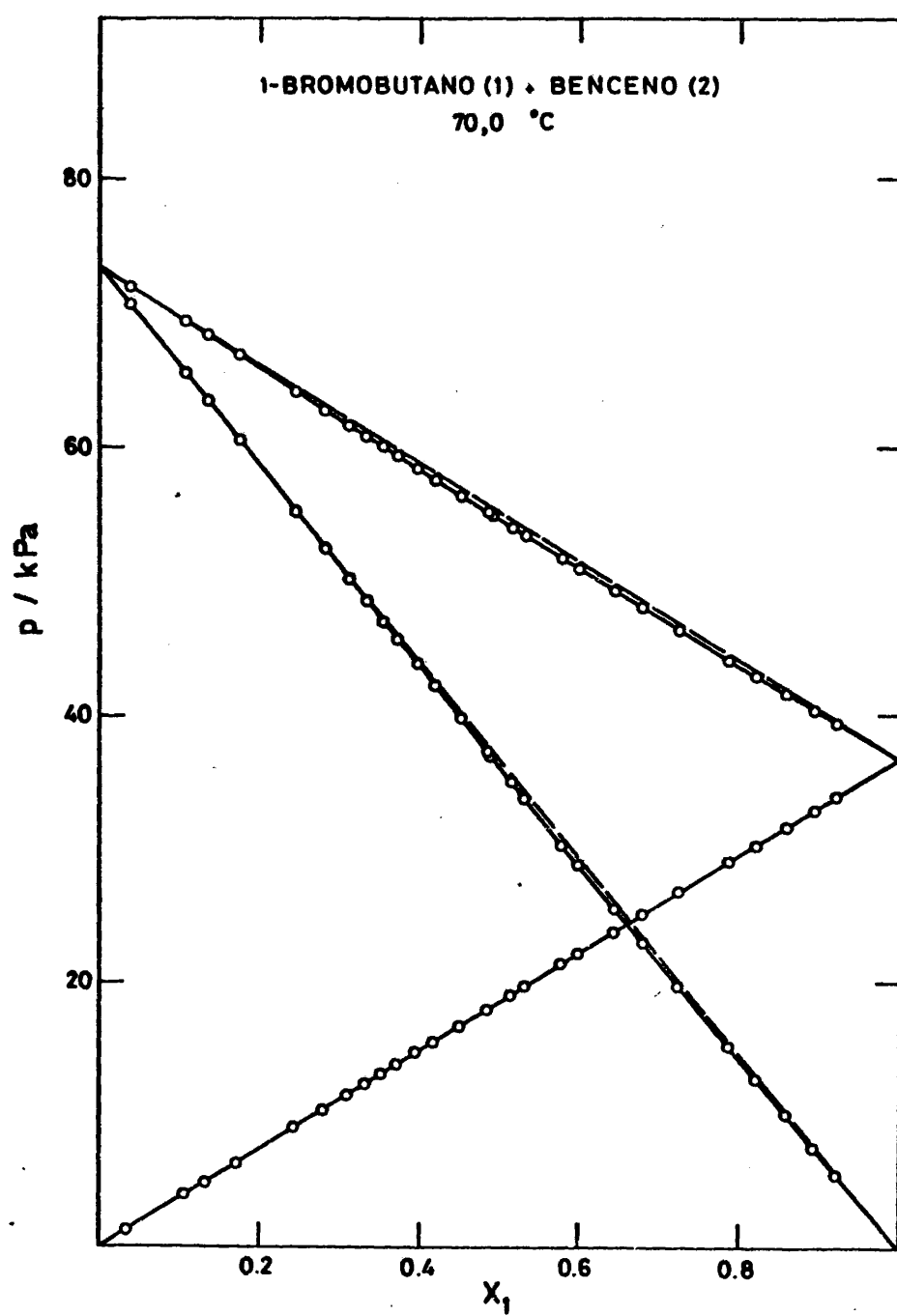


FIG. 6.6

Tabla 6.12

BROMOBUTANO(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 70°C

$$\begin{aligned} v_1^\circ &= 113.940 & B_{11} &= -1400.0 \\ v_2^\circ &= 94.692 & B_{22} &= -1036.0 \\ & & B_{12} &= -1208.9 \end{aligned}$$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	p	γ_1	γ_1	$-G^E$
0.0000	0.0000	73.417			
0.0365	0.0186	72.023	0.9812	0.9998	2.5
0.1058	0.0557	69.350	0.9774	0.9991	9.1
0.1332	0.0707	68.356	0.9718	1.0002	10.4
0.1726	0.0946	66.870	0.9824	0.9993	10.4
0.2432	0.1396	64.212	0.9893	0.9980	11.8
0.2806	0.1640	62.809	0.9861	0.9984	14.6
0.3108	0.1854	61.671	0.9887	0.9975	15.0
0.3323	0.2015	60.868	0.9924	0.9965	14.0
0.3530	0.2172	60.078	0.9943	0.9953	14.4
0.3711	0.2298	59.422	0.9901	0.9968	16.4
0.3956	0.2495	58.500	0.9932	0.9953	15.7
0.4183	0.2666	57.654	0.9896	0.9963	18.6
0.4508	0.2946	56.466	0.9944	0.9946	15.8
0.4853	0.3242	55.171	0.9939	0.9939	17.5
0.4902	0.3286	54.989	0.9941	0.9937	17.5
0.5146	0.3514	54.105	0.9969	0.9923	15.3
0.5316	0.3682	53.468	0.9995	0.9902	13.9
0.5773	0.4125	51.792	0.9997	0.9890	13.9
0.5988	0.4338	51.012	0.9987	0.9894	14.4
0.6438	0.4822	49.353	0.9998	0.9866	14.0
0.6791	0.5218	48.088	1.0001	0.9860	12.8
0.7245	0.5763	46.447	1.0008	0.9835	11.4
0.7874	0.6571	44.231	1.0010	0.9831	8.0
0.8207	0.7037	43.024	1.0011	0.9803	7.6
0.8573	0.7579	41.747	1.0022	0.9771	4.0
0.8925	0.8123	40.487	1.0013	0.9757	4.2
0.9208	0.8579	39.493	1.0004	0.9784	4.0
1.0000	1.0000	36.728			

Tabla 6.13

1-BROMOBUTANO(1)+BENCENO(2)

TEMPERATURA = 70.0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A1	-63.05	-63.15	-63.18	-63.23	-64.58
A2	21.61	21.61	21.12	21.18	-1.33
A3		0.43	0.53	1.28	19.30
A4			0.99	0.82	137.02
A5				-1.07	-33.36
A6					-152.31
DS	1.10	1.10	1.09	1.09	1.12

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	-3.92	-3.91	-3.92	-3.92	-3.78
0.10	-7.23	-7.22	-7.22	-7.22	-7.66
0.15	-9.97	-9.95	-9.95	-9.94	-10.66
0.20	-12.16	-12.15	-12.14	-12.13	-12.62
0.25	-13.85	-13.85	-13.82	-13.81	-13.79
0.30	-15.06	-15.06	-15.04	-15.03	-14.49
0.35	-15.82	-15.83	-15.81	-15.81	-15.02
0.40	-16.17	-16.19	-16.17	-16.18	-15.51
0.45	-16.14	-16.16	-16.16	-16.17	-15.94
0.50	-15.76	-15.79	-15.80	-15.81	-16.14
0.55	-15.07	-15.09	-15.11	-15.12	-15.94
0.60	-14.09	-14.11	-14.14	-14.15	-15.14
0.65	-12.87	-12.88	-12.92	-12.91	-13.69
0.70	-11.43	-11.43	-11.46	-11.45	-11.69
0.75	-9.80	-9.79	-9.82	-9.80	-9.40
0.80	-8.01	-8.00	-8.02	-8.00	-7.20
0.85	-6.11	-6.10	-6.09	-6.09	-5.44
0.90	-4.12	-4.10	-4.09	-4.09	-4.20
0.95	-2.07	-2.06	-2.04	-2.05	-2.95

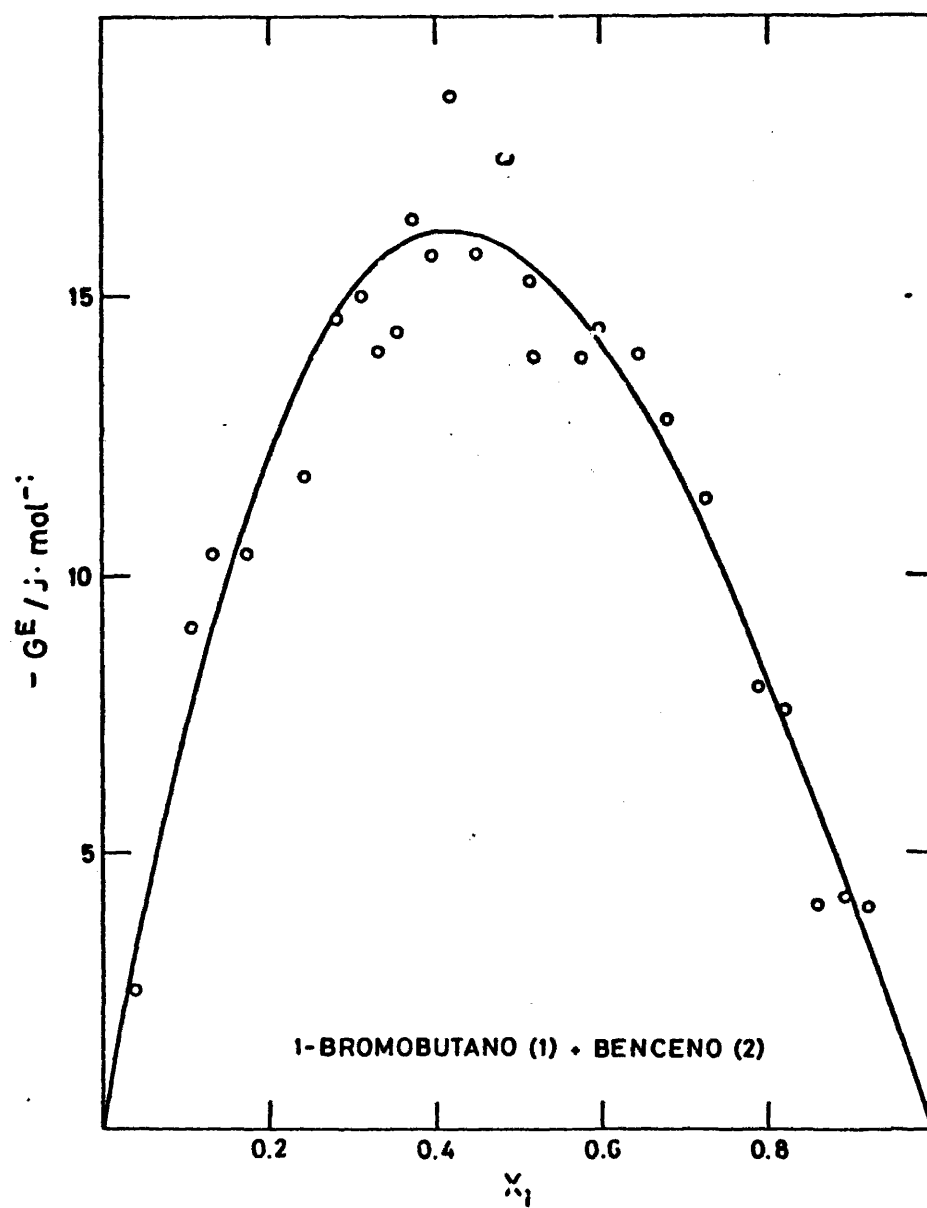


FIG. 6.7

Tabla 6.14

APROXIMANTE DE PADE [1/0]

$$A_1 = -2.2974 \cdot 10^{-2}$$

$$A_1 \cdot RT = -65.55$$

$$A_2 = 3.7730 \cdot 10^{-3}$$

$$A_2 \cdot RT = 10.76$$

$$B_1 = 1.0000$$

x	$10^4 \cdot \Delta y$	$\Delta p / \text{Pa}$	$10^4 \cdot \Delta \gamma_1$	$10^4 \cdot \Delta \gamma_2$	$\Delta G^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.0365	1	-4	51	-2	0.11
0.1058	-1	-3	-27	-5	-2.10
0.1332	-7	0	-97	8	-1.91
0.1726	-1	6	-11	2	-0.05
0.2432	4	11	27	-2	1.34
0.2806	-4	14	-21	7	-0.33
0.3108	-1	8	-6	3	0.03
0.3323	4	9	23	-4	1.45
0.3530	8	-8	35	-11	1.45
0.3711	-3	11	-13	6	-0.27
0.3956	3	1	11	-3	0.65
0.4183	-9	-2	-32	11	-2.00
0.4508	1	13	7	1	0.96
0.4853	-2	-7	-7	2	-0.77
0.4902	-2	-9	-6	1	-0.79
0.5146	5	5	16	-7	1.30
0.5316	15	-8	39	-25	2.54
0.5773	14	-12	31	-25	2.04
0.5988	8	-8	17	-16	1.15
0.6438	13	-31	22	-32	0.70
0.6791	12	-19	19	-29	1.02
0.7245	15	-26	21	-41	1.11
0.7874	10	9	18	-28	2.31
0.8207	13	-12	16	-47	1.38
0.8573	18	9	25	-69	3.33
0.8925	14	-8	15	-73	1.52
0.9208	5	-6	5	-38	0.33
σ	0.0009	15	0.0030	0.0028	1.52

Tabla 6.15.- 1-Bromobutano(1) + Tolueno(2)

T = 298.15K

x_1	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$	$-v^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.86223	0.0000	
0.10494	0.90560	0.0369	-2
0.14891	0.92371	0.0463	11
0.20747	0.94782	0.0609	-10
0.25230	0.96623	0.0687	-5
0.30059	0.98603	0.0763	-2
0.36041	1.01052	0.0830	5
0.41296	1.03199	0.0874	5
0.45635	1.04969	0.0893	6
0.50145	1.06805	0.0899	4
0.54569	1.08604	0.0896	-1
0.59885	1.10761	0.0878	-6
0.69645	1.14713	0.0815	-6
0.74602	1.16717	0.0782	-8
0.79152	1.18552	0.0733	3
0.84293	1.20622	0.0664	12
0.90315	1.23040	0.0552	-4
1.00000	1.26876	0.0000	

Tabla 6.16.- 1-Bromobutano(1) + Tolueno(2)

T = 308.15K

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$-v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.85290	0.0000	
0.10557	0.89599	0.0348	4
0.15698	0.91692	0.0490	-5
0.20259	0.93545	0.0598	-10
0.25085	0.95502	0.0681	1
0.30409	0.97659	0.0772	-2
0.34833	0.99447	0.0820	5
0.40648	1.01792	0.0858	16
0.45534	1.03759	0.0880	13
0.50271	1.05665	0.0901	-5
0.54916	1.07528	0.0889	-5
0.59582	1.09397	0.0869	-6
0.64588	1.11399	0.0844	-10
0.69453	1.13342	0.0815	-13
0.74762	1.15458	0.0760	4
0.78432	1.16920	0.0728	6
0.84893	1.19486	0.0641	16
0.89028	1.21126	0.0582	-9
1.00000	1.25420	0.0000	

Tabla 6.17.- 1-Bromobutano(1) + Tolueno(2)

T = 318.15K

x_1	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$	$-v^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.84350	0.0000	
0.09320	0.88108	0.0334	1
0.22140	0.93253	0.0637	-14
0.25191	0.94473	0.0677	0
0.28882	0.95949	0.0735	0
0.34168	0.98058	0.0791	12
0.40315	1.00506	0.0844	15
0.44219	1.02059	0.0877	3
0.49331	1.04088	0.0900	-9
0.55617	1.06576	0.0885	-4
0.58678	1.07787	0.0874	-5
0.63690	1.09764	0.0844	-2
0.69105	1.11899	0.0819	-11
0.72961	1.13415	0.0777	3
0.77776	1.15307	0.0729	13
0.89763	1.19999	0.0553	-2
1.00000	1.23949	0.0000	

Tabla 6.18.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(v^E)$ para el
ajuste de $v^E(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ según la ecuación (6.1)

T/K	298.15	308.15	318.15
A_0	-0.362	-0.358	-0.356
A_1	0.005	0.020	0.003
A_2	-0.015	-0.044	-0.036
A_3	-0.227	-0.257	-0.211
A_4	-0.324	-0.252	-0.292
$\sigma(v^E)$	0.0009	0.0010	0.0010

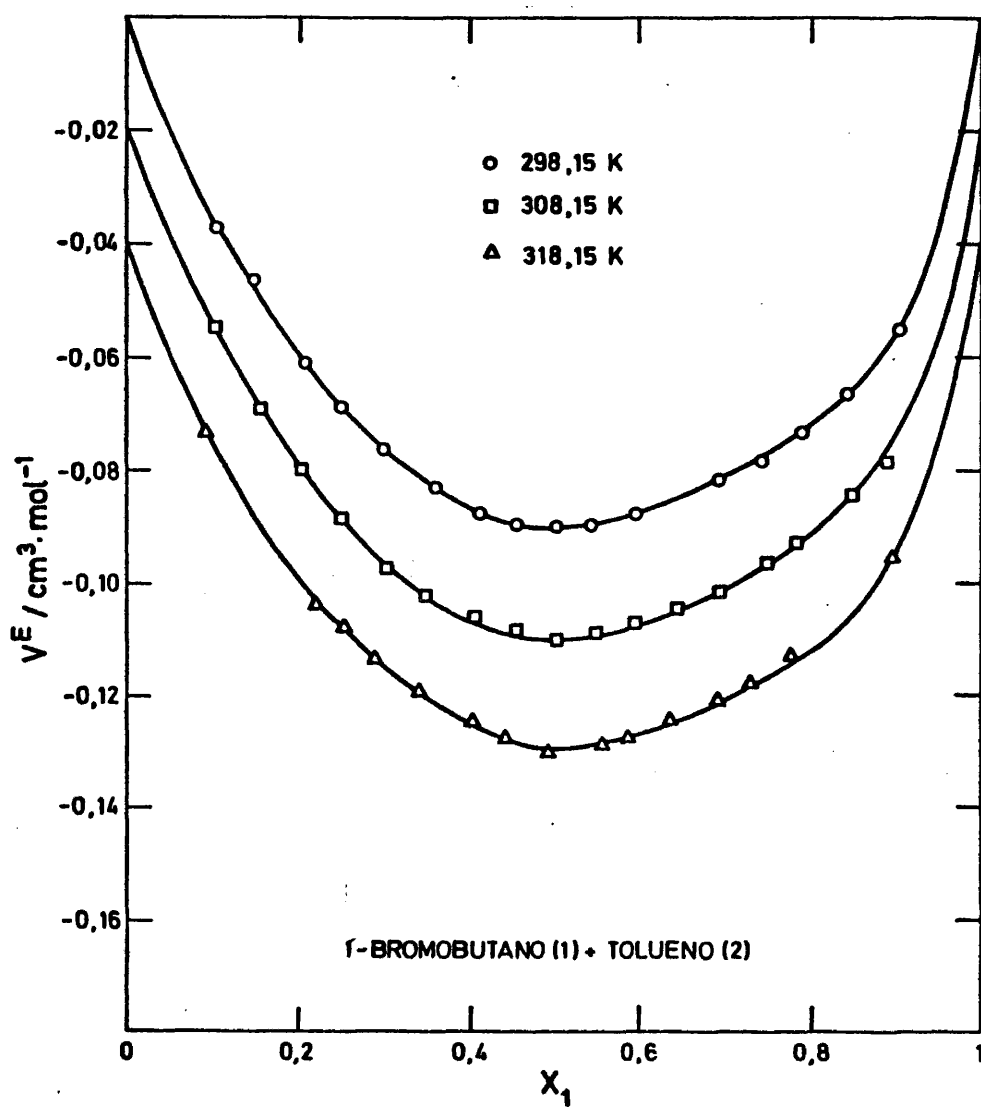


FIG. 6.8

Tabla 6.19.- 1-Bromobutano(1) + Tolueno(2)

T/K	x_1	κ_T/TPa^{-1}		$\kappa_T^E/\text{TPa}^{-1}$ Exp
		Exp	Dif	
298.15	0.0000	905.7	-0.2	
	0.1683	926.4	0.8	0.3
	0.2432	935.3	0.8	0.1
	0.3683	949.6	0.2	-0.8
	0.4220	954.8	-1.1	-2.1
	0.5053	965.7	-0.3	-1.3
	0.5631	971.5	-1.5	-2.5
	0.6328	980.5	-1.0	-1.8
	0.7328	996.3	2.6	1.9
	0.8434	1008.4	1.1	0.8
	1.0000	1026.3	-0.5	
308.15	0.0000	975.4	-0.2	
	0.1683	997.1	0.3	-0.7
	0.2432	1007.6	1.2	-0.2
	0.3683	1022.5	-0.1	-1.9
	0.4220	1028.9	-0.7	-2.6
	0.5053	1039.4	-1.1	-3.1
	0.5631	1048.0	-0.2	-2.2
	0.6328	1057.5	0.0	-1.8
	0.7328	1072.6	1.7	0.1
	0.8434	1085.6	-0.3	-1.3
	1.0000	1107.4	-0.1	

Tabla 6.19.- Continuación.

T/K	x_1	κ_T/TPa^{-1}		$\kappa_T^E/\text{TPa}^{-1}$ Exp
		Exp	Dif	
318.15	0.0000	1052.7	-0.3	
	0.1683	1076.2	0.6	-1.2
	0.2432	1086.3	0.4	-2.1
	0.3683	1104.0	0.6	-2.7
	0.4220	1111.0	-0.1	-3.6
	0.5053	1123.1	0.0	-3.7
	0.5631	1130.8	-0.7	-4.3
	0.6328	1142.0	0.2	-3.2
	0.7328	1156.7	-0.1	-3.1
	0.8434	1172.8	-0.8	-3.0
	1.0000	1198.4	0.3	
333.15	0.0000	1178.2	-0.5	
	0.1683	1205.6	0.3	-1.8
	0.2432	1219.3	2.0	-1.0
	0.3683	1238.0	0.1	-3.9
	0.4220	1246.9	0.1	-4.1
	0.5053	1261.5	0.5	-3.8
	0.5631	1268.1	-2.7	-7.1
	0.6328	1283.1	0.1	-4.0
	0.7328	1301.6	1.0	-2.6
	0.8434	1319.4	-1.0	-3.5
	1.0000	1349.5	0.3	

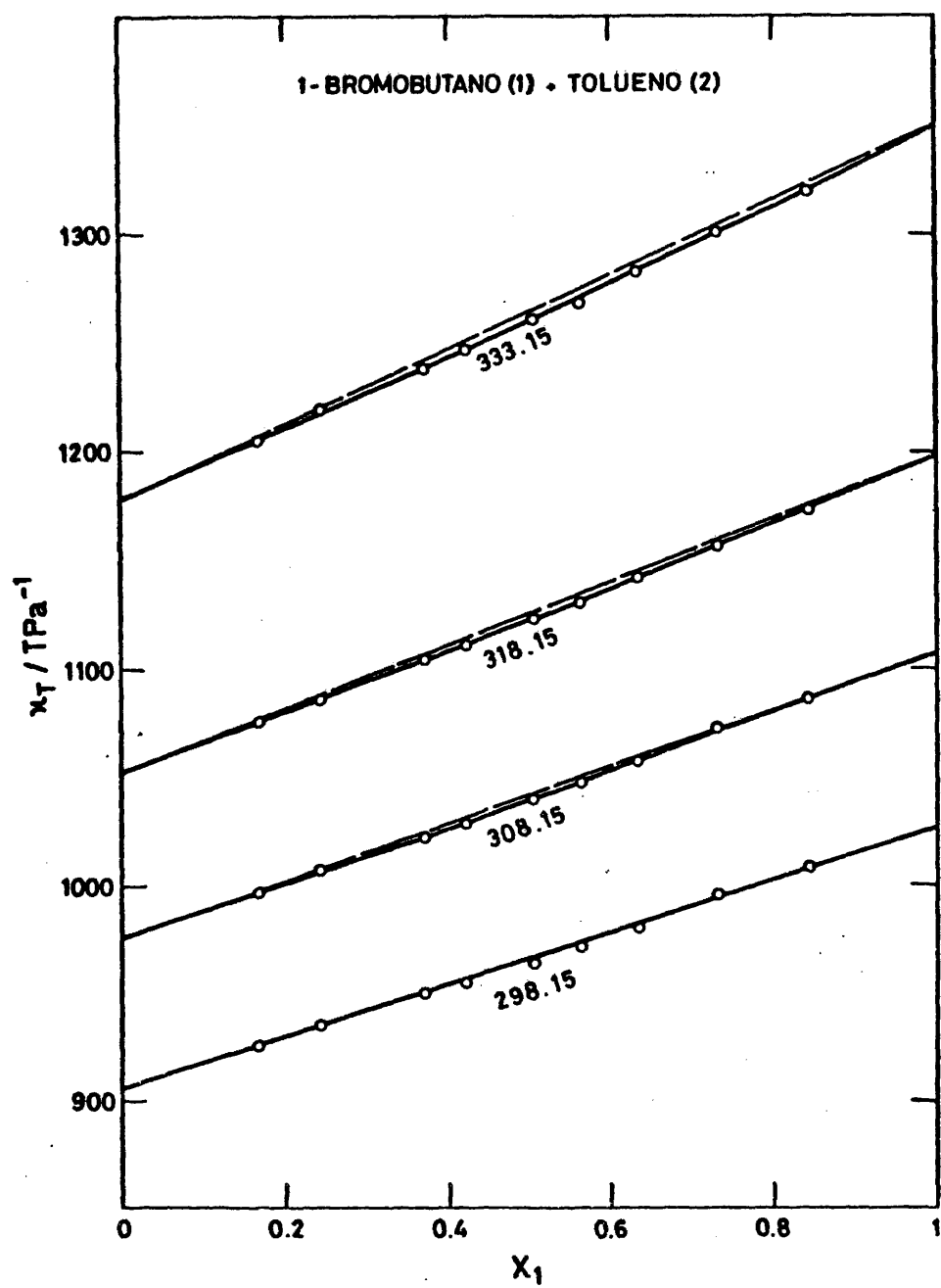


FIG. 6.9

Tabla 6.20.- 1-Bromobutano(1) + Tolueno(2)

T/K	x_1	$-(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$
		Exp	Dif	Exp
298.15	0.0000	96.78	0.02	
	0.1683	99.18	-0.08	-0.03
	0.2432	100.21	-0.09	-0.01
	0.3683	101.88	-0.02	0.08
	0.4220	102.49	0.12	0.23
	0.5053	103.75	0.03	0.14
	0.5631	104.43	0.16	0.26
	0.6328	105.48	0.11	0.20
	0.7328	107.30	-0.28	-0.21
	0.8434	108.73	-0.11	-0.09
	1.0000	110.84	0.06	
308.15	0.0000	105.38	0.02	
	0.1683	107.92	-0.03	0.08
	0.2432	109.15	-0.13	0.02
	0.3683	110.92	0.01	0.20
	0.4220	111.68	0.08	0.29
	0.5053	112.93	0.12	0.34
	0.5631	113.93	0.03	0.23
	0.6328	115.06	0.00	0.19
	0.7328	116.83	-0.18	-0.02
	0.8434	118.40	0.04	0.15
	1.0000	120.99	0.01	

Tabla 6.20.- Continuación.

T/K	x_1	$-(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$
		Exp	Dif	Exp
318.15	0.0000	114.99	0.04	
	0.1683	117.80	-0.07	0.13
	0.2432	119.01	-0.04	0.23
	0.3683	121.13	-0.06	0.30
	0.4220	121.98	0.01	0.40
	0.5053	123.43	0.00	0.40
	0.5631	124.36	0.08	0.48
	0.6328	125.70	-0.02	0.36
	0.7328	127.47	0.01	0.34
	0.8434	129.42	0.09	0.33
	1.0000	132.48	-0.04	
333.15	0.0000	130.92	0.06	
	0.1683	134.26	-0.04	0.20
	0.2432	135.92	-0.22	0.11
	0.3683	138.22	-0.01	0.43
	0.4220	139.32	-0.01	0.46
	0.5053	141.10	-0.06	0.43
	0.5631	141.95	0.31	0.79
	0.6328	143.75	-0.01	0.45
	0.7328	146.01	-0.11	0.29
	0.8434	148.22	0.11	0.40
	1.0000	151.91	-0.04	

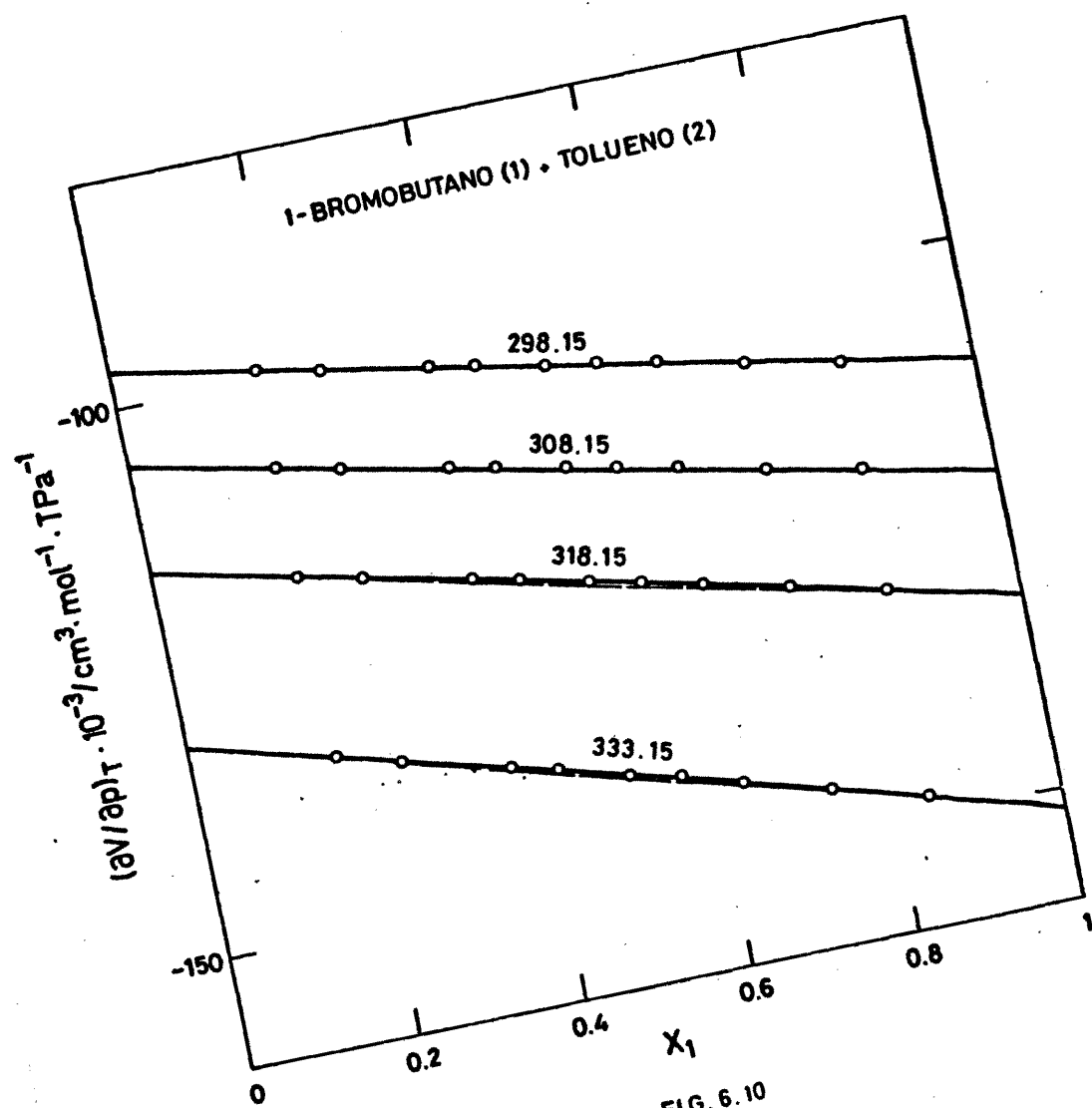


FIG. 6.10

Tabla 6.21.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T)$ para el ajuste de $\kappa_T(\text{TPa}^{-1})$ según la ecuación (6.2)

T/K	A_0	A_1	A_2	$\sigma(\kappa_T)$
298.15	905.9	116.8	4.2	1.1
308.15	975.6	125.0	7.0	0.8
318.15	1053.0	132.2	12.8	0.5
333.15	1178.8	154.8	15.6	1.2

Tabla 6.22.- Coeficientes y desviación standard $\sigma\{(\partial v/\partial p)_T\}$ para el ajuste de $(\partial v/\partial p)_T$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$) según la ecuación (6.2).

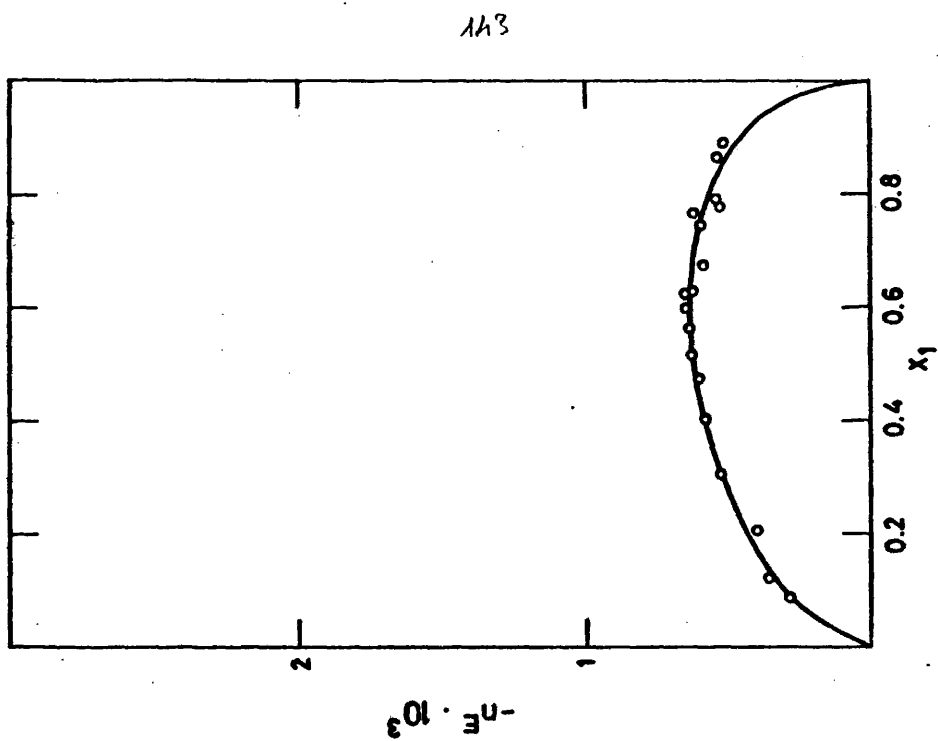
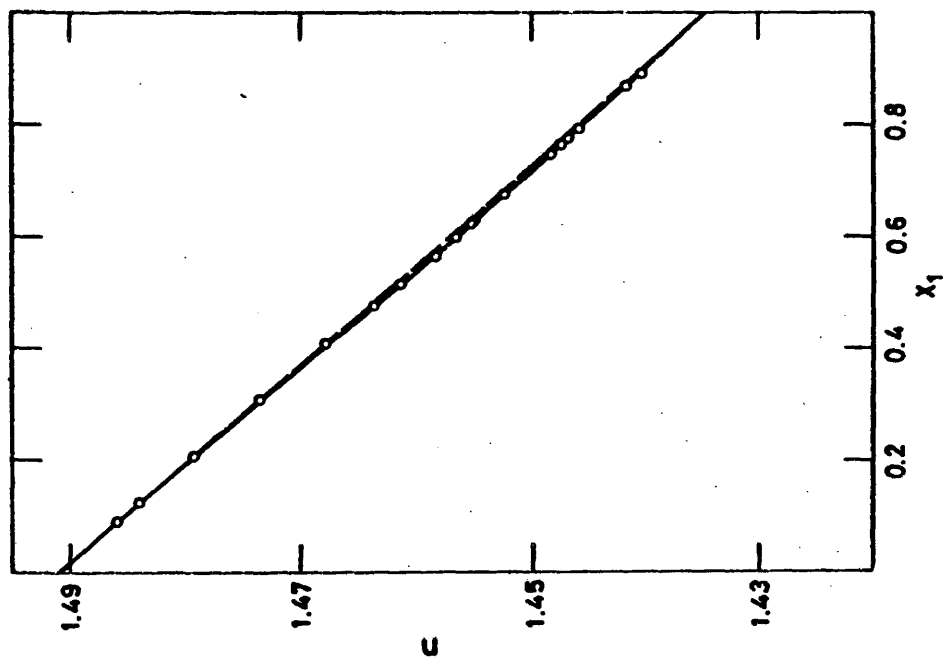
T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
298.15	-96.81	-13.50	-0.59	0.13
308.15	-105.40	-14.69	-0.92	0.09
318.15	-115.03	-15.82	-1.60	0.06
333.15	-130.98	-18.90	-1.99	0.14

Tabla 6.23.- Mezclas de composición conocida a 30°C del sistema 1-Bromobutano(1) + Tolueno(2)

x_1	n	$-10^5 \cdot n^E$	$10^5(n_{\text{exp}} - n_{\text{calc}})$
0.0000	1.49135		-1
0.0897	1.48598	29	-1
0.1219	1.48409	36	-1
0.2067	1.47924	40	6
0.3064	1.47347	53	0
0.4074	1.46770	58	-1
0.4772	1.46373	60	0
0.5164	1.46148	63	-2
0.5646	1.45874	64	-2
0.6002	1.45671	65	-2
0.6256	1.45527	65	-2
0.6293	1.45509	62	1
0.6766	1.45244	59	4
0.7490	1.44833	60	2
0.7658	1.44736	62	-1
0.7780	1.44676	53	8
0.7929	1.44591	54	6
0.8681	1.44165	54	-5
0.8912	1.44036	52	-8
1.0000	1.43472		4

Tabla 6.24.- Coeficientes y desviación standard para los ajustes de n y n^E .

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
n	1.49136	-0.06089	0.01273	-0.01810	0.00958	0.00004
n^E	-0.00255	-0.00033	0.00061	-0.00145	-0.00571	0.00002



1-BROMOBUTANO (1) - TOLUENO (2)

FIG. 5.11

1113

Tabla 6.25.-Presiones de vapor a 70°C del sistema
1-Bromobutano(1) + Tolueno(2).

x_1	y_1	p/KPa	p_1/KPa	p_2/KPa
0.0000	0.0000	27.195	0.000	27.195
0.0627	0.0800	27.732	2.219	25.513
0.0917	0.1170	27.984	3.275	24.709
0.1299	0.1646	28.323	4.662	23.661
0.1582	0.1986	28.570	5.675	22.894
0.1891	0.2369	28.854	6.835	22.019
0.2329	0.2868	29.243	8.388	20.855
0.2725	0.3324	29.603	9.840	19.763
0.3115	0.3761	29.956	11.266	18.690
0.3376	0.4054	30.208	12.247	17.961
0.3645	0.4333	30.452	13.196	17.256
0.4065	0.4781	30.845	14.748	16.097
0.4344	0.5073	31.105	15.778	15.327
0.4707	0.5445	31.453	17.126	14.327
0.5067	0.5796	31.791	18.427	13.363
0.5403	0.6132	32.127	19.700	12.427
0.5786	0.6502	32.496	21.127	11.369
0.6143	0.6831	32.844	22.437	10.407
0.6553	0.7203	33.249	23.949	9.300
0.6900	0.7517	33.597	25.257	8.341
0.7329	0.7886	34.015	26.822	7.192
0.7700	0.8204	34.390	28.213	6.177
0.7984	0.8445	34.673	29.281	5.393
0.8314	0.8711	35.008	30.496	4.512
0.8594	0.8932	35.289	31.520	3.770
0.8887	0.9169	35.594	32.637	2.957
0.9255	0.9452	35.961	33.990	1.971
0.9532	0.9657	36.250	35.008	1.243
1.0000	1.0000	36.728	36.728	0.000

145

1-BROMOBUTANO (1) + TOLUENO (2)

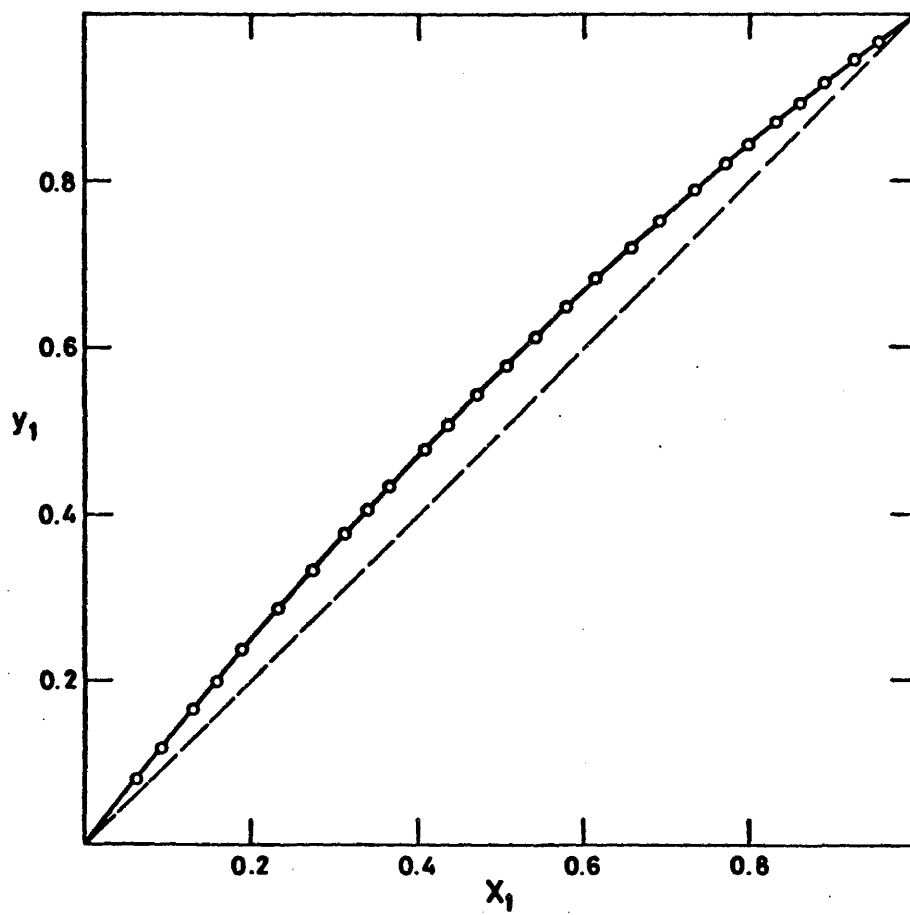


FIG. 6.12

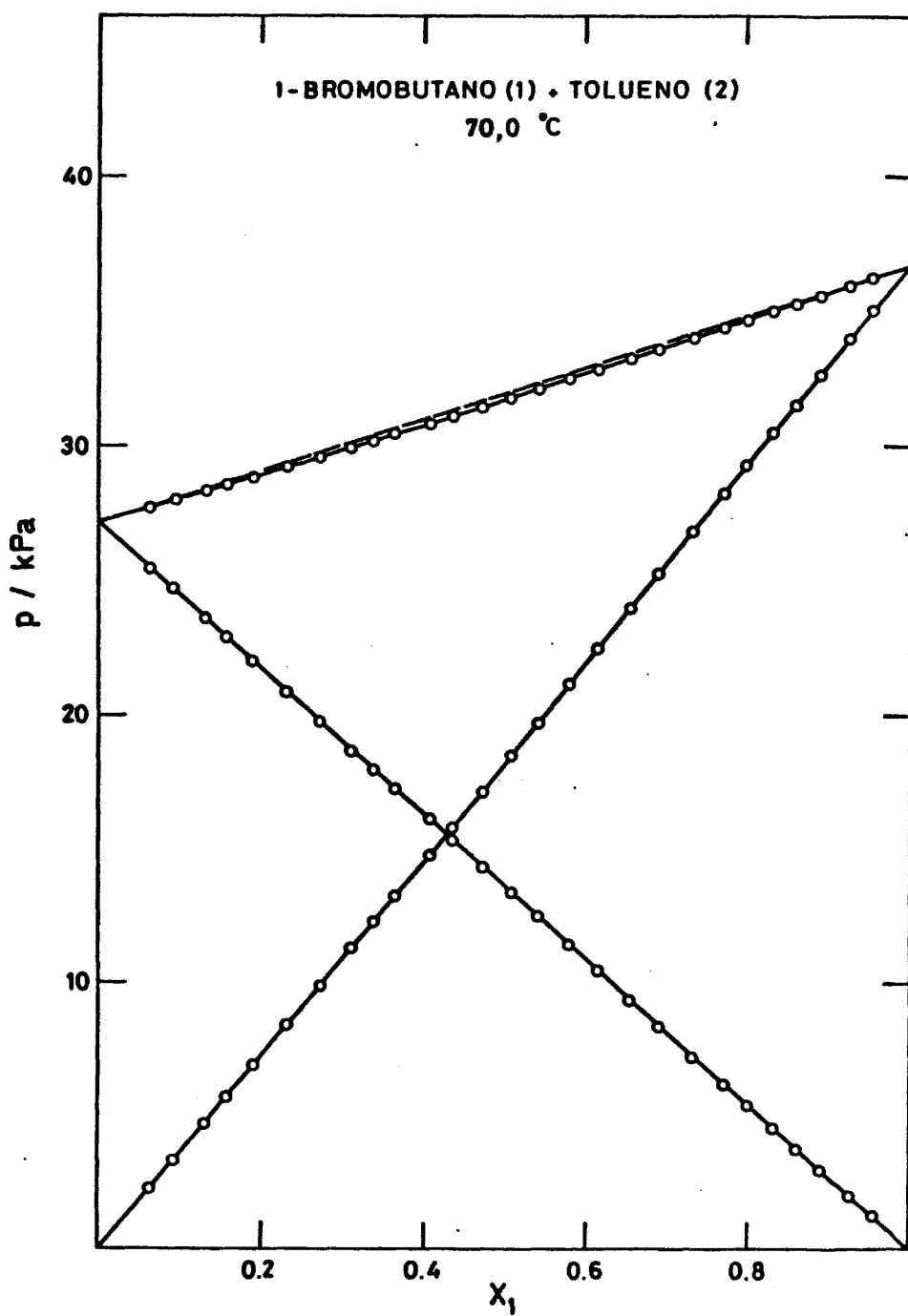


FIG. 6.13

Tabla 6.26

1-BROMOBUTANO (1) + TOLUENO (2)

TEMPERATURA = 70°C

$$\begin{aligned}
 v_1^0 &= 113.940 & B_{11} &= -1400.0 \\
 v_2^0 &= 112.261 & B_{22} &= -1700.0 \\
 & & B_{12} &= -1545.1
 \end{aligned}$$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	p	γ_1	γ_2	$-G^E$
0.0000	0.0000	27.195			
0.0627	0.0800	27.732	0.9681	1.0006	4.2
0.0917	0.1170	27.984	0.9768	0.9999	6.5
0.1299	0.1646	28.323	0.9816	0.9992	8.8
0.1582	0.1986	28.570	0.9808	0.9993	10.5
0.1891	0.2369	28.854	0.9884	0.9974	12.3
0.2329	0.2868	29.243	0.9844	0.9985	13.8
0.2725	0.3324	29.603	0.9870	0.9974	15.6
0.3115	0.3761	29.956	0.9884	0.9964	17.4
0.3376	0.4054	30.208	0.9911	0.9952	17.7
0.3645	0.4333	30.452	0.9890	0.9965	17.9
0.4065	0.4781	30.845	0.9909	0.9951	18.9
0.4344	0.5073	31.105	0.9920	0.9939	19.8
0.4707	0.5445	31.453	0.9935	0.9927	19.9
0.5067	0.5796	31.791	0.9927	0.9934	19.9
0.5403	0.6132	32.127	0.9952	0.9909	19.4
0.5786	0.6502	32.496	0.9965	0.9886	19.5
0.6143	0.6831	32.844	0.9965	0.9888	18.6
0.6553	0.7203	33.249	0.9969	0.9883	17.3
0.6900	0.7517	33.597	0.9982	0.9856	16.3
0.7329	0.7886	34.015	0.9980	0.9857	15.2
0.7700	0.8204	34.390	0.9989	0.9830	13.7
0.7984	0.8445	34.673	0.9997	0.9788	13.1
0.8314	0.8711	35.008	0.9996	0.9794	11.0
0.8594	0.8932	35.289	0.9994	0.9807	9.3
0.8887	0.9169	35.594	1.0005	0.9721	7.7
0.9255	0.9452	35.961	1.0004	0.9674	6.1
0.9532	0.9657	36.250	1.0002	0.9715	3.3
1.0000	1.0000	36.728			

Tabla 6.27

1-BROMOBUTANO(1)+TOLUENO(2)

TEMPERATURA = 70.0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A1	-78.53	-79.01	-79.04	-78.52	-78.51
A2	-0.81	-0.88	3.36	3.63	3.24
A3		1.62	1.94	-4.19	-4.30
A4			-8.15	-8.79	-6.62
A5				8.38	8.58
A6					-2.29
DS	0.32	0.31	0.28	0.29	0.29

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	-3.70	-3.65	-3.54	-3.48	-3.47
0.10	-7.01	-6.95	-6.87	-6.86	-6.86
0.15	-9.94	-9.89	-9.90	-9.96	-9.97
0.20	-12.49	-12.46	-12.58	-12.68	-12.69
0.25	-14.65	-14.66	-14.85	-14.96	-14.96
0.30	-16.42	-16.46	-16.71	-16.77	-16.76
0.35	-17.81	-17.88	-18.12	-18.13	-18.11
0.40	-18.81	-18.91	-19.10	-19.04	-19.02
0.45	-19.42	-19.53	-19.64	-19.53	-19.52
0.50	-19.63	-19.75	-19.76	-19.63	-19.63
0.55	-19.46	-19.57	-19.48	-19.36	-19.36
0.60	-18.89	-18.99	-18.81	-18.72	-18.74
0.65	-17.92	-18.00	-17.76	-17.74	-17.76
0.70	-16.56	-16.61	-16.36	-16.40	-16.41
0.75	-14.80	-14.82	-14.61	-14.69	-14.69
0.80	-12.64	-12.63	-12.49	-12.59	-12.58
0.85	-10.09	-10.05	-10.01	-10.08	-10.07
0.90	-7.13	-7.08	-7.14	-7.14	-7.14
0.95	-3.76	-3.73	-3.82	-3.78	-3.78

149

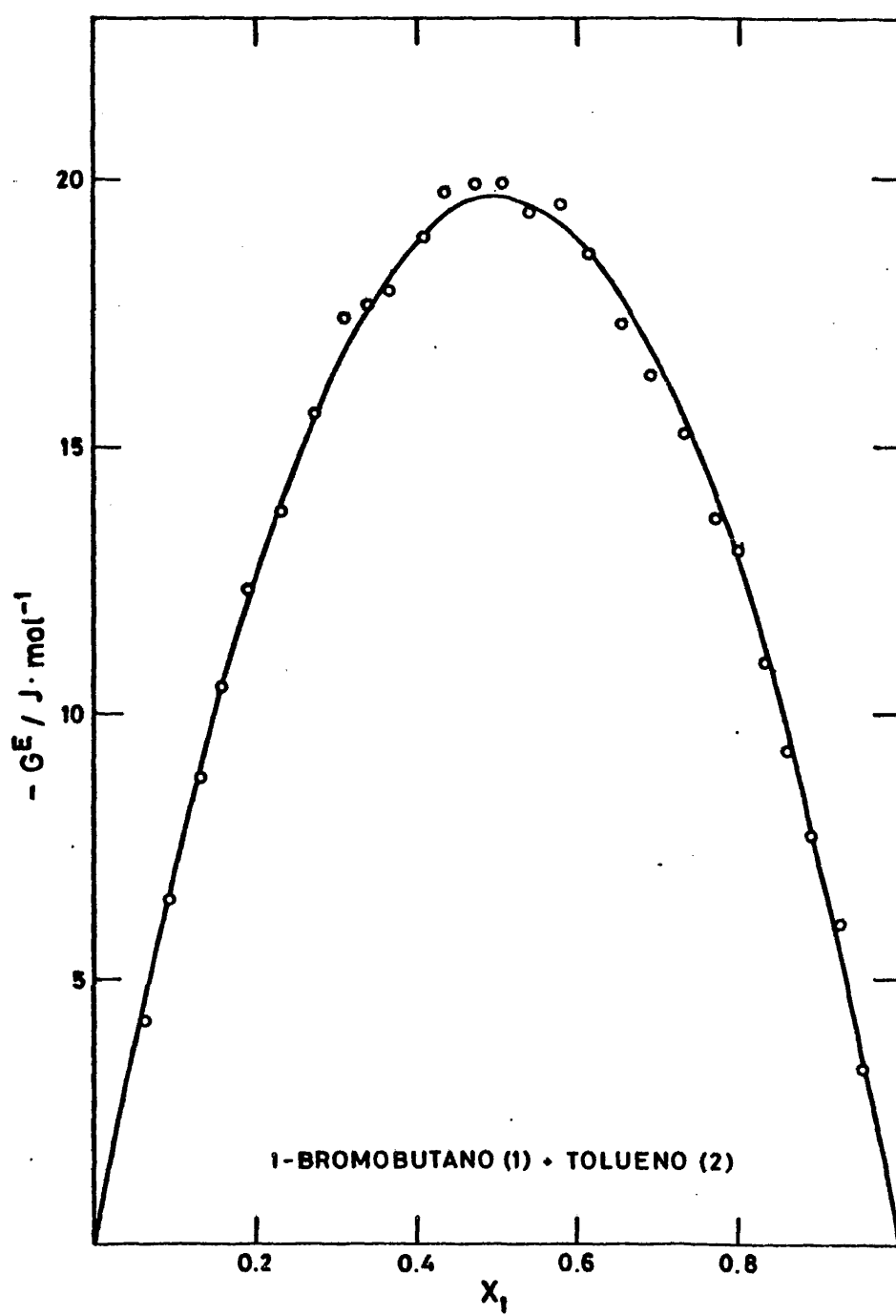


FIG. 6.14

Tabla 6.28

APROXIMANTE DE PADE [1/0]

$$\begin{aligned}
 A_1 &= -2.7319 \cdot 10^{-2} & A_1 \cdot RT &= -77.94 \\
 A_2 &= 2.6806 \cdot 10^{-4} & A_2 \cdot RT &= 0.76 \\
 B_1 &= 1.0000
 \end{aligned}$$

x	$10^4 \cdot \Delta y$	$\Delta p / \text{Pa}$	$10^4 \cdot \Delta \gamma_1$	$10^4 \cdot \Delta \gamma_2$	$\Delta G^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.0627	-7	0	-80	7	0.40
0.0917	-1	-1	-9	1	0.01
0.1299	3	3	21	-3	0.05
0.1582	0	-1	0	0	-0.09
0.1891	14	7	62	-16	-0.33
0.2329	1	2	4	0	0.16
0.2725	4	2	13	-5	-0.13
0.3115	5	-3	12	-9	-0.65
0.3376	11	7	30	-16	-0.20
0.3645	-1	1	-1	2	0.16
0.4065	2	0	4	-3	-0.11
0.4344	4	-3	7	-9	-0.61
0.4707	6	0	10	-12	-0.52
0.5067	-3	-8	-7	4	-0.47
0.5403	5	4	9	-11	-0.05
0.5786	8	2	13	-22	-0.58
0.6143	3	1	5	-9	-0.20
0.6553	0	3	1	0	0.24
0.6900	4	8	8	-15	0.25
0.7329	-1	-2	-1	3	-0.07
0.7700	2	3	3	-9	0.07
0.7984	6	0	7	-39	-0.60
0.8314	3	2	4	-20	-0.12
0.8594	-1	-1	-1	6	0.02
0.8887	6	7	8	-67	-0.07
0.9255	5	-2	5	-97	-0.73
0.9532	2	4	3	-42	0.12
σ	0.0005	4	0.0023	0.0028	0.35

Tabla 6.29.- 1-Bromobutano(1) + Etilbenceno(2)

T = 298.15K

x_1	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$	$-v^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.86277	0.0000	
0.06486	0.88628	0.0297	1
0.13409	0.91174	0.0517	-5
0.22394	0.94535	0.0688	1
0.27386	0.96434	0.0748	9
0.31863	0.98158	0.0808	-2
0.38523	1.00756	0.0855	2
0.42892	1.02485	0.0886	-5
0.49096	1.04971	0.0903	-1
0.54479	1.07161	0.0916	-7
0.60467	1.09629	0.0887	14
0.66652	1.12224	0.0892	-13
0.71493	1.14279	0.0842	3
0.78157	1.17151	0.0767	3
0.82285	1.18954	0.0694	7
0.88140	1.21542	0.0568	-8
0.94248	1.24274	0.0328	1
1.00000	1.26876	0.0000	

Tabla 6.30.- 1-Bromobutano(1) + Etilbenceno(2)

T = 308.15K

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$-v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.85394	0.0000	
0.10008	0.88985	0.0387	0
0.20181	0.92720	0.0648	-7
0.29363	0.96166	0.0778	9
0.35715	0.98594	0.0842	11
0.39716	1.00146	0.0891	-8
0.45327	1.02344	0.0913	-2
0.49615	1.04045	0.0928	-5
0.54290	1.05920	0.0931	-5
0.59728	1.08129	0.0955	-1
0.65518	1.10514	0.0894	2
0.69785	1.12292	0.0853	16
0.74390	1.14237	0.0828	-2
0.80078	1.16667	0.0755	-8
0.89758	1.20875	0.0505	1
1.00000	1.25420	0.0000	

Tabla 6.31.- 1-Bromobutano(1) + Etilbenceno(2)

T = 318.15K

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$-v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4(v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E)$
0.00000	0.84505	0.0000	
0.10660	0.88282	0.0412	0
0.21158	0.92089	0.0657	0
0.30150	0.95425	0.0798	3
0.35558	0.97468	0.0871	-6
0.41631	0.99791	0.0912	1
0.45219	1.01180	0.0930	3
0.50324	1.03177	0.0943	3
0.54744	1.04927	0.0951	-5
0.59994	1.07030	0.0933	-3
0.64510	1.08860	0.0906	0
0.69904	1.11074	0.0862	3
0.74337	1.12915	0.0816	4
0.79573	1.15117	0.0752	-1
0.84415	1.17177	0.0664	-3
0.89701	1.19452	0.0518	1
1.00000	1.23949	0.0000	

Tabla 6.32.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(v^E)$ para el ajuste de $v^E(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ según la ecuación (6.1)

T/K	298.15	308.15	318.15
A_0	-0.362	-0.369	-0.378
A_1	-0.037	-0.032	-0.024
A_2	-0.172	-0.158	-0.086
A_3	-0.032	-0.068	-0.088
A_4	-0.092	-0.052	-0.163
$\sigma(v^E)$	0.0008	0.0008	0.0004

155

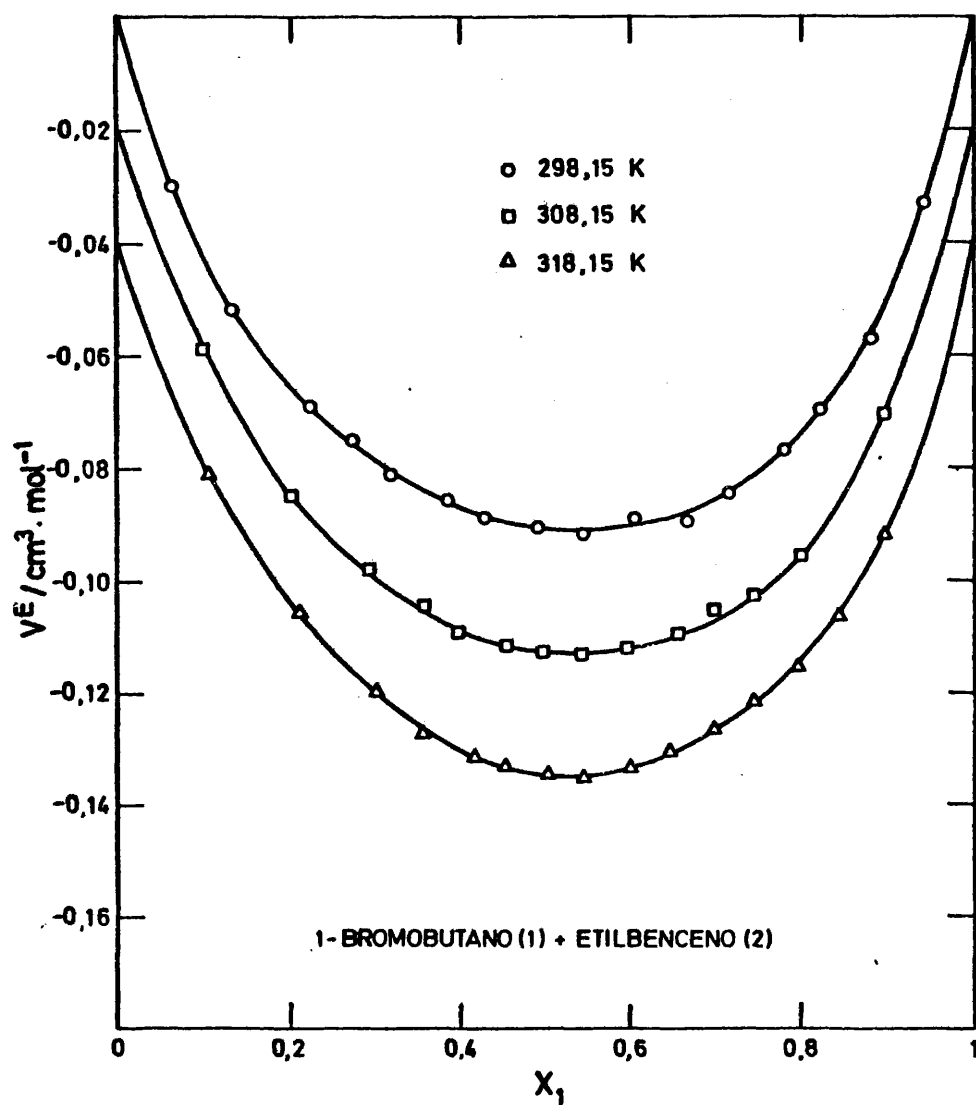


FIG. 6.15

Tabla 6.33.- 1-Bromobutano(1) + Etilbenceno(2)

T/K	x_1	κ_T/TPa^{-1}		$\kappa_T^E/\text{TPa}^{-1}$	
		Exp	Dif	Exp	Dif
298.15	0.0000	865.4	0.4		
	0.1579	884.8	-0.5	-3.4	-0.1
	0.2751	899.7	-1.9	-6.0	-1.4
	0.3480	913.7	1.3	-3.1	1.8
	0.4295	926.0	1.2	-3.5	1.5
	0.4337	925.4	-0.1	-4.7	0.2
	0.5037	935.0	-1.5	-6.2	-1.5
	0.5584	944.5	-1.0	-5.6	-1.2
	0.6190	956.6	0.8	-3.5	0.5
	0.6937	970.3	1.5	-2.2	1.1
	0.8277	993.1	-0.1	-2.4	-0.5
	1.0000	1026.3	-0.3		
308.15	0.0000	926.9	0.1		
	0.1579	948.8	-0.4	-3.6	-0.2
	0.2751	966.9	-0.5	-5.1	-0.2
	0.3480	980.0	0.7	-4.5	0.9
	0.4295	994.4	1.1	-4.4	1.2
	0.4337	993.8	-0.2	-5.7	-0.1
	0.5037	1005.7	-0.7	-6.3	-0.7
	0.5584	1014.8	-1.7	-7.2	-1.8
	0.6190	1028.9	1.0	-4.2	0.8
	0.6937	1042.9	0.4	-4.2	0.1
	0.8277	1070.3	0.3	-2.6	0.1
	1.0000	1107.4	-0.1		

Tabla 6.33.- Continuación.

T/K	x_1	κ_T/TPa^{-1}		κ_T^E/TPa^{-1}	
		Exp	Dif	Exp	Dif
318.15	0.0000	995.8	0.3		
	0.1579	1017.6	-2.3	-6.8	-2.0
	0.2751	1041.1	1.3	-5.4	1.7
	0.3480	1053.4	0.3	-7.1	0.8
	0.4295	1069.8	1.2	-6.8	1.7
	0.4337	1070.6	1.3	-6.7	1.7
	0.5037	1081.3	-2.0	-10.1	-1.6
	0.5584	1093.6	-1.0	-8.9	-0.7
	0.6190	1108.0	0.5	-7.0	0.7
	0.6937	1124.4	0.5	-6.3	0.6
	0.8277	1154.0	-1.0	-5.6	-1.1
	1.0000	1198.4	0.3		
333.15	0.0000	1108.6	0.6		
	0.1579	1135.1	-2.0	-7.7	-1.2
	0.2751	1158.9	-2.0	-10.1	-1.0
	0.3480	1177.3	0.7	-8.4	1.6
	0.4295	1197.6	2.5	-7.1	3.1
	0.4337	1197.9	1.9	-7.8	2.4
	0.5037	1211.4	-1.2	-10.9	-1.0
	0.5584	1225.0	-1.1	-10.6	-1.1
	0.6190	1241.1	-0.3	-9.3	-0.6
	0.6937	1260.9	-0.2	-8.2	-0.7
	0.8277	1298.7	0.5	-4.7	-0.2
	1.0000	1349.5	-0.1		

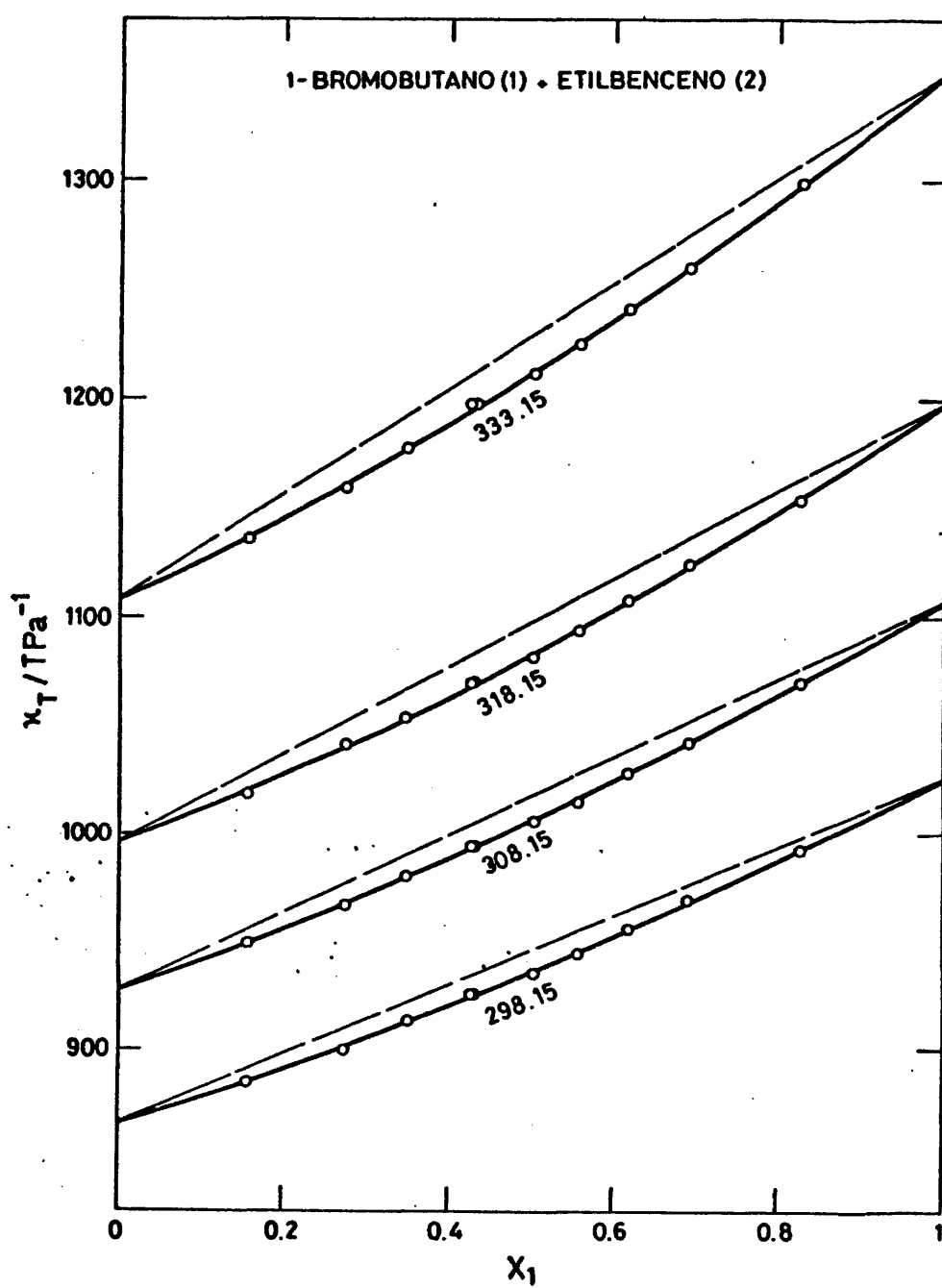


FIG. 6.16

Tabla 6.34.- 1-Bromobutano(1) + Etilbenceno(2)

T/K	x_1	$-(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$	
		Exp	Dif	Exp	Dif
298.15	0.0000	106.50	-0.06		
	0.1579	106.77	0.08	0.41	0.01
	0.2751	106.98	0.25	0.71	0.17
	0.3480	107.64	-0.14	0.37	-0.21
	0.4295	107.96	-0.14	0.40	-0.17
	0.4337	107.83	0.01	0.55	-0.02
	0.5037	107.97	0.18	0.72	0.17
	0.5584	108.28	0.11	0.64	0.13
	0.6190	108.79	-0.11	0.39	-0.06
	0.6937	109.26	-0.19	0.25	-0.12
	0.8277	109.83	-0.01	0.27	0.06
	1.0000	110.84	0.04		
308.15	0.0000	115.24	-0.03		
	0.1579	115.70	0.07	0.44	0.02
	0.2751	116.20	0.08	0.62	0.03
	0.3480	116.70	-0.07	0.54	-0.11
	0.4295	117.19	-0.13	0.52	-0.15
	0.4337	117.06	0.03	0.67	0.01
	0.5037	117.40	0.08	0.73	0.08
	0.5584	117.62	0.19	0.83	0.21
	0.6190	118.32	-0.13	0.48	-0.09
	0.6937	118.75	-0.07	0.48	-0.01
	0.8277	119.71	-0.06	0.29	-0.01
	1.0000	120.99	0.03		

Tabla 6.34.- Continuación.

T/K	x_1	$-(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$	
		Exp	Dif	Exp	Dif
318.15	0.0000	125.11	-0.05		
	0.1579	125.43	0.30	0.84	0.24
	0.2751	126.48	-0.13	0.65	-0.21
	0.3480	126.81	-0.02	0.86	-0.10
	0.4295	127.47	-0.14	0.81	-0.20
	0.4337	127.51	-0.15	0.80	-0.21
	0.5037	127.63	0.23	1.19	0.19
	0.5584	128.18	0.11	1.05	0.08
	0.6190	128.85	-0.08	0.82	-0.09
	0.6937	129.50	-0.09	0.72	-0.07
	0.8277	130.58	0.09	0.63	0.13
	1.0000	132.48	-0.01		
333.15	0.0000	141.52	-0.10		
	0.1579	142.20	0.27	0.96	0.15
	0.2751	143.13	0.27	1.25	0.12
	0.3480	144.11	-0.06	1.02	-0.19
	0.4295	145.12	-0.30	0.86	-0.38
	0.4337	145.08	-0.22	0.94	-0.30
	0.5037	145.44	0.14	1.31	0.11
	0.5584	146.06	0.11	1.26	0.13
	0.6190	146.85	0.02	1.11	0.07
	0.6937	147.77	-0.02	0.96	0.08
	0.8277	149.58	-0.09	0.54	0.03
	1.0000	151.91	0.04		

161

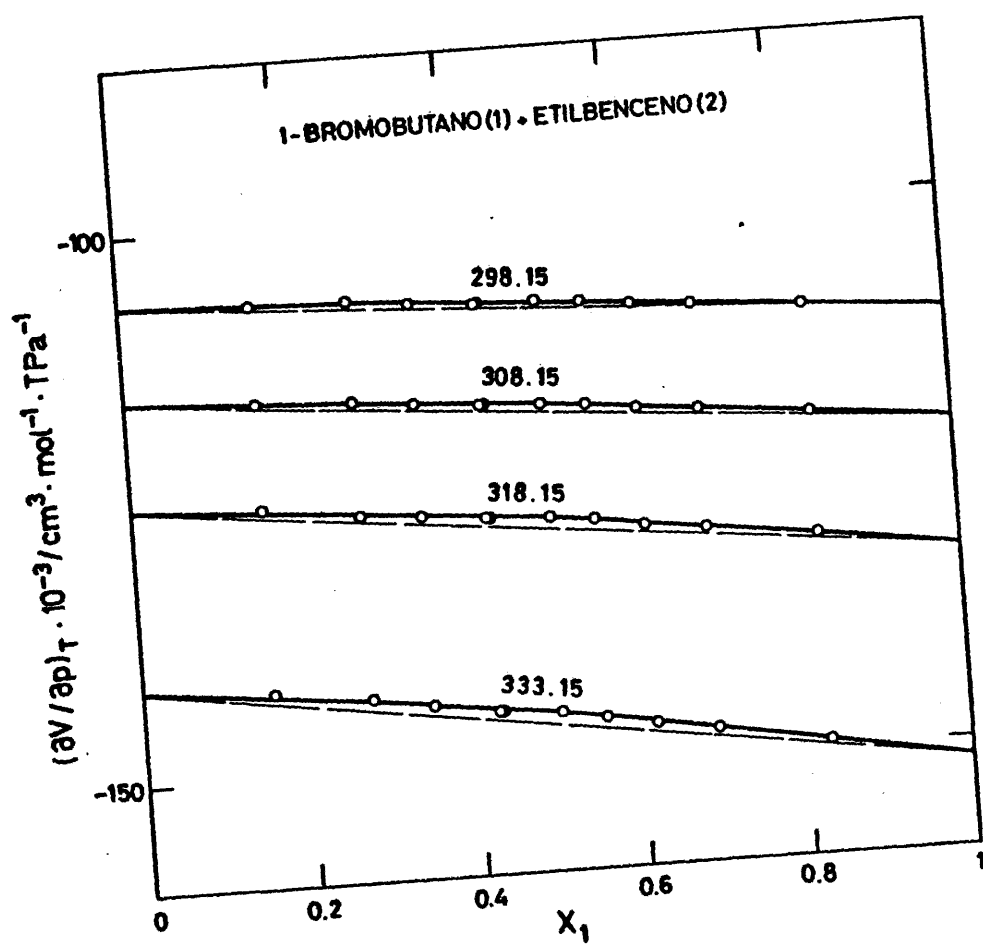


FIG. 6.17

Tabla 6.35.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T)$ para el ajuste de $\kappa_T(\text{TPa}^{-1})$ según la ecuación (6.2).

T/K	A_0	A_1	A_2	$\sigma(\kappa_T)$
298.15	865.0	122.1	39.5	1.1
308.15	926.8	135.2	45.6	0.8
318.15	995.5	145.4	57.2	1.2
333.15	1108.0	173.5	68.1	1.4

Tabla 6.36.- Coeficientes y desviación standard $\sigma((\partial v/\partial p)_T)$ para el ajuste de $(\partial v/\partial p)_T(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1})$ según la ecuación (6.2).

T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
298.15	-106.44	-2.30	-2.14	0.14
308.15	-115.21	-3.20	-2.61	0.10
318.15	-125.05	-3.72	-3.70	0.15
333.15	-141.42	-5.97	-4.55	0.18

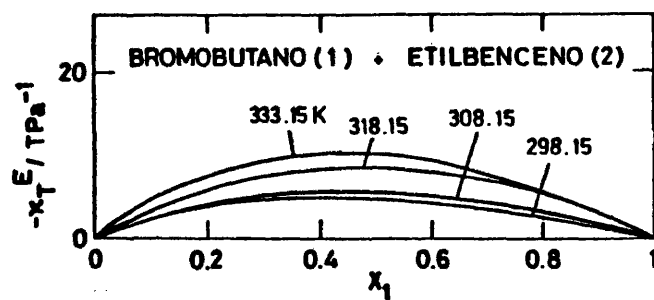


FIG. 6.18

Tabla 6.37.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T^E)$ para el ajuste de κ_T^E (TPa^{-1}) según la ecuación (6.1).

T/K	A_0	A_1	$\sigma(\kappa_T^E)$
298.15	-19.0	8.6	1.1
308.15	-22.2	5.3	0.8
318.15	-33.9	3.6	1.4
333.15	-39.9	12.4	1.5

Tabla 6.38.- Coeficientes y desviación standard $\sigma((\partial v^E/\partial p)_T)$ para el ajuste de $(\partial v^E/\partial p)_T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$) según la ecuación (6.1).

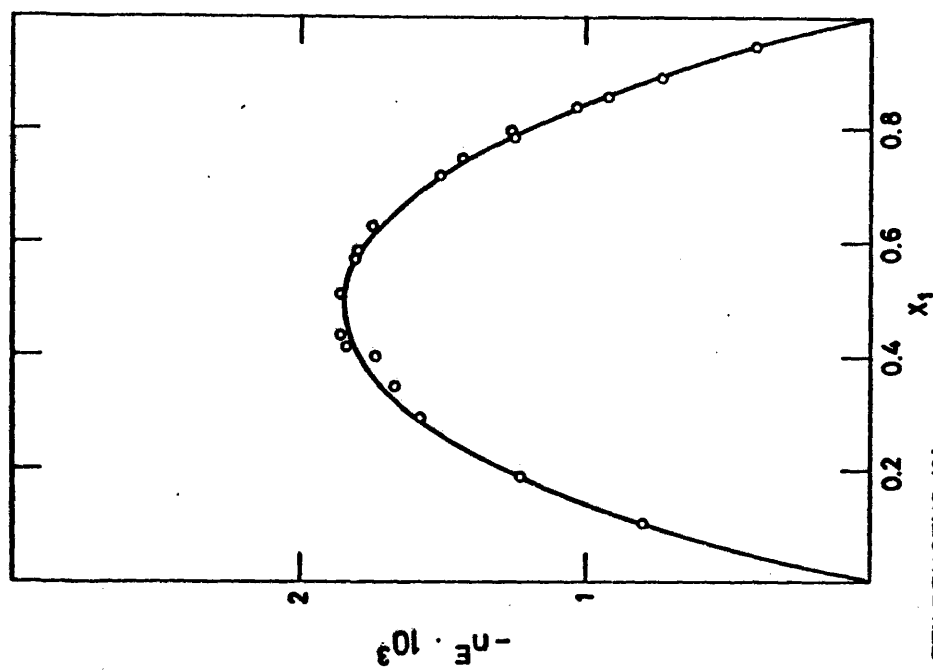
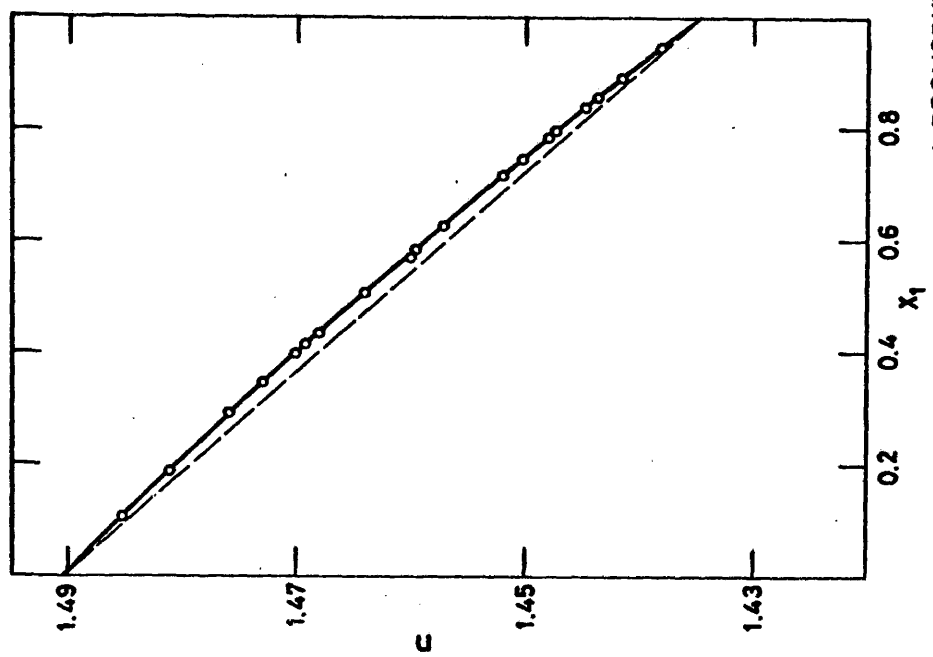
T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
298.15	2.20	-1.15	0.13
308.15	2.60	-0.79	0.10
318.15	4.00	-0.72	0.16
333.15	4.81	-1.83	0.19

Tabla 6.39.- Mezclas de composición conocida a 30°C del sistema 1-Bromobutano(1) + Etilbenceno(2)

x_1	n	$10^5 \cdot n^E$	$10^5(n_{\text{exp}} - n_{\text{calc}})$
0.0000	1.49056		-6
0.1054	1.48547	80	5
0.1884	1.48127	123	6
0.2904	1.47592	158	2
0.3454	1.47294	167	-4
0.3982	1.47006	174	-6
0.4147	1.46924	184	1
0.4352	1.46812	186	2
0.5072	1.46410	186	-1
0.7183	1.45196	151	0
0.7471	1.45027	143	2
0.7851	1.44797	125	-1
0.7962	1.44736	126	5
0.8378	1.44481	103	2
0.8554	1.44371	92	-1
0.8901	1.44159	73	0
0.9445	1.43822	40	0
1.0000	1.43472		-1

Tabla 6.40.- Coeficientes y desviación standard para los ajustes de n y n^E .

	A_0	A_1	A_2	σ
n	1.49062	-0.04854	-0.00735	0.00003
n^E	0.00740	-0.00041	0.00092	0.00003



1-BROMOBUTANO (1) • ETILBENCENO (2)

FIG. 6.19

Tabla 6.41.- Presiones de vapor a 70°C del sistema
1-Bromobutano(1) + Etilbenceno(2).

x_1	y_1	p/KPa	p_1/KPa	p_2/KPa
0.0000	0.0000	11.323	0.000	11.323
0.1319	0.3285	14.680	4.823	9.857
0.1819	0.4167	15.945	6.644	9.301
0.2234	0.4798	16.997	8.155	8.842
0.2635	0.5339	18.001	9.611	8.390
0.2956	0.5738	18.826	10.802	8.024
0.3274	0.6092	19.628	11.958	7.670
0.3280	0.6092	19.634	11.962	7.673
0.3549	0.6371	20.325	12.950	7.375
0.3658	0.6480	20.594	13.345	7.249
0.3895	0.6712	21.196	14.226	6.970
0.4199	0.6980	21.970	15.335	6.636
0.4478	0.7214	22.689	16.367	6.322
0.4782	0.7448	23.441	17.459	5.982
0.5159	0.7731	24.398	18.862	5.536
0.5507	0.7964	25.297	20.146	5.510
0.5883	0.8204	26.254	21.539	4.715
0.6278	0.8425	27.239	22.948	4.291
0.6753	0.8683	28.448	24.702	3.746
0.7163	0.8892	29.500	26.230	3.270
0.7681	0.9129	30.815	28.132	2.683
0.8074	0.9297	31.809	29.573	2.236
0.8456	0.9454	32.789	30.999	1.790
0.8862	0.9611	33.827	32.510	1.316
0.9199	0.9729	34.673	33.733	0.940
0.9544	0.9846	35.550	35.004	0.546
1.0000	1.0000	36.728	36.728	0.000

1-BROMOBUTANO (1) + ETILBENCENO (2)

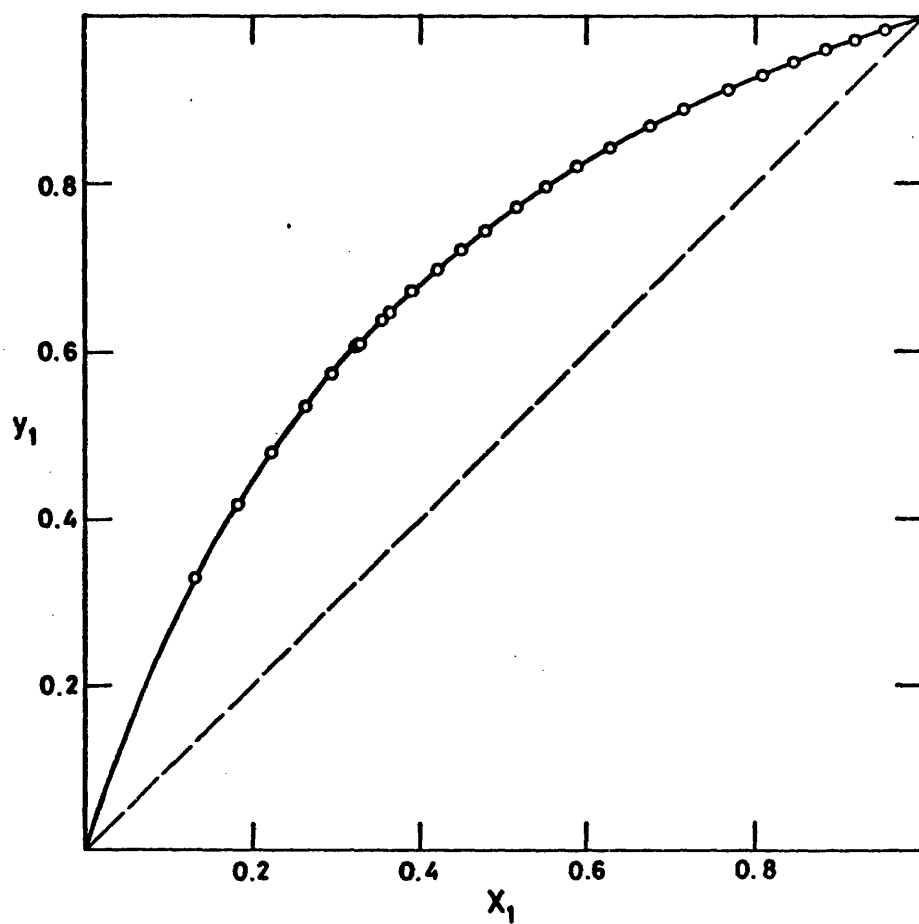


FIG. 6.20

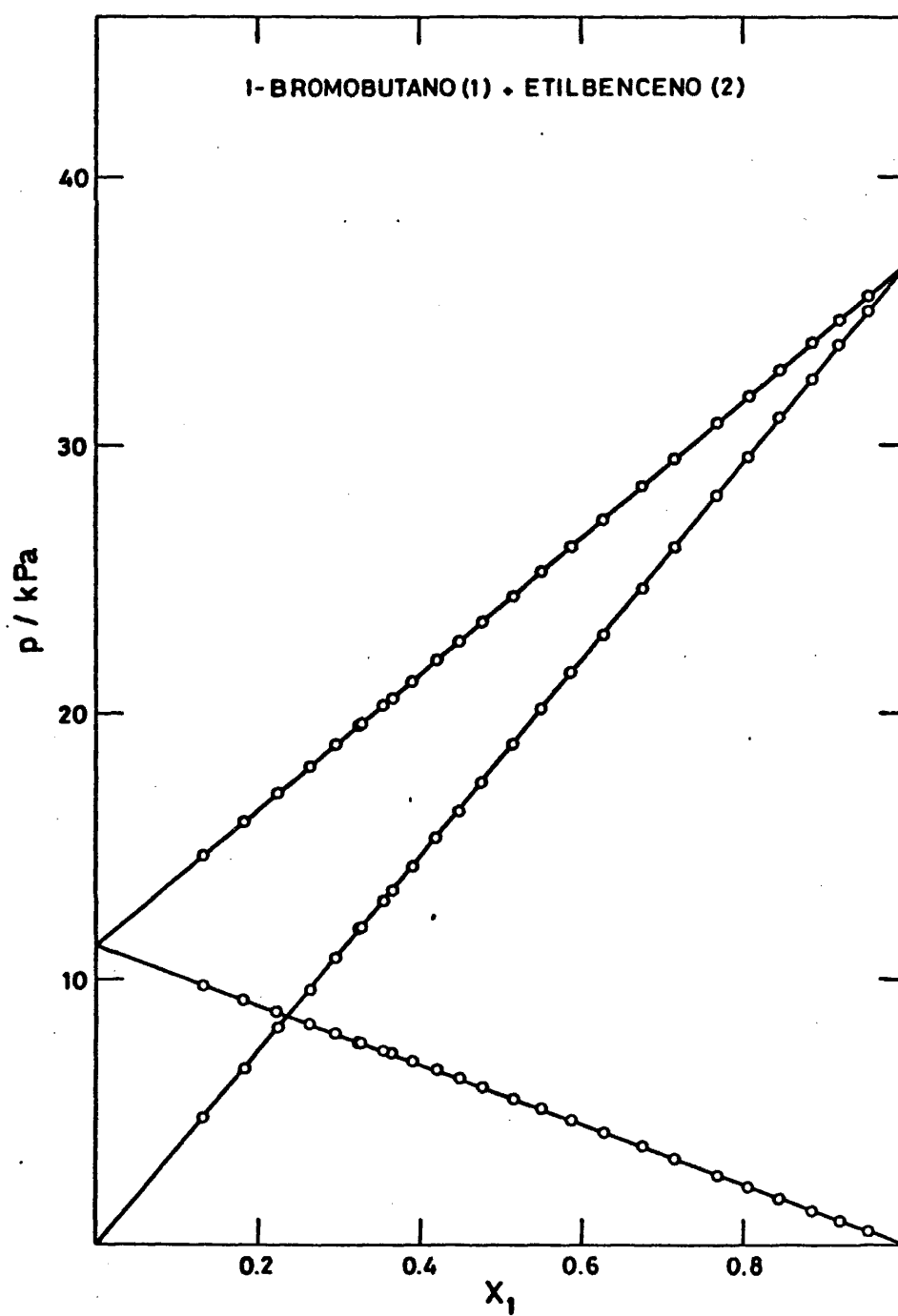


FIG. 6.21

Tabla 6.42

1-BROMOBUTANO (1) + ETILBENCENO (2)

TEMPERATURA = 70°C

$$\begin{aligned}
 v_1^\circ &= 113.940 & B_{11} &= -1400.0 \\
 v_2^\circ &= 129.120 & B_{22} &= -1840.0 \\
 & & B_{12} &= -1610.0
 \end{aligned}$$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	p	γ_1	γ_2	G^E
0.0000	0.0000	11.323			
0.1319	0.3285	14.680	1.0072	1.0006	4.1
0.1819	0.4167	15.945	1.0056	1.0009	4.9
0.2234	0.4798	16.997	1.0044	1.0016	6.4
0.2635	0.5339	18.001	1.0030	1.0015	5.5
0.2956	0.5738	18.826	1.0045	1.0008	5.5
0.3274	0.6092	19.628	1.0035	1.0015	6.1
0.3280	0.6092	19.634	1.0020	1.0027	7.0
0.3549	0.6371	20.325	1.0021	1.0036	8.7
0.3658	0.6480	20.594	1.0019	1.0031	7.6
0.3895	0.6712	21.196	1.0027	1.0014	5.4
0.4199	0.6980	21.970	1.0022	1.0028	7.3
0.4478	0.7214	22.689	1.0027	1.0031	8.3
0.4782	0.7448	23.441	1.0011	1.0041	7.6
0.5159	0.7731	24.398	1.0020	1.0010	4.3
0.5507	0.7964	25.297	1.0021	1.0028	6.9
0.5883	0.8204	26.254	1.0024	1.0012	5.5
0.6278	0.8425	27.239	1.0003	1.0070	8.0
0.6753	0.8683	28.448	1.0003	1.0072	7.3
0.7163	0.8892	29.500	1.0009	1.0050	5.9
0.7681	0.9129	30.815	1.0003	1.0087	6.4
0.8074	0.9297	31.809	0.9999	1.0112	5.9
0.8456	0.9454	32.789	1.0002	1.0092	4.6
0.8862	0.9611	33.827	1.0004	1.0057	2.8
0.9199	0.9729	34.673	0.9995	1.0197	3.3
0.9544	0.9846	35.550	0.9992	1.0430	3.3
1.0000	1.0000	36.728			

Tabla 6.43

1-BROMOBUTANO(1)+ETILBENCENO(2)

TEMPERATURA = 70.0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A1	32.71	26.46	26.91	29.64	28.41
A2	8.72	2.57	-10.08	-4.57	12.82
A3		28.03	20.38	-16.15	16.41
A4			31.17	11.37	-108.83
A5				61.91	-8.98
A6					164.42
DS	1.34	1.08	1.07	1.11	1.12

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	1.18	2.23	1.41	2.52	0.31
0.10	2.32	3.81	2.89	3.82	2.41
0.15	3.39	4.90	4.24	4.58	4.46
0.20	4.40	5.60	5.37	5.14	5.79
0.25	5.31	6.03	6.22	5.69	6.38
0.30	6.14	6.28	6.76	6.25	6.50
0.35	6.85	6.42	7.04	6.77	6.49
0.40	7.43	6.50	7.08	7.18	6.55
0.45	7.88	6.56	6.95	7.41	6.78
0.50	8.18	6.62	6.73	7.41	7.10
0.55	8.31	6.68	6.47	7.19	7.36
0.60	8.27	6.74	6.23	6.78	7.39
0.65	8.04	6.77	6.04	6.28	7.08
0.70	7.60	6.72	5.91	5.78	6.44
0.75	6.95	6.52	5.79	5.36	5.61
0.80	6.07	6.10	5.59	5.05	4.82
0.85	4.95	5.36	5.17	4.75	4.28
0.90	3.57	4.18	4.31	4.21	3.93
0.95	1.93	2.45	2.71	2.91	3.09

111

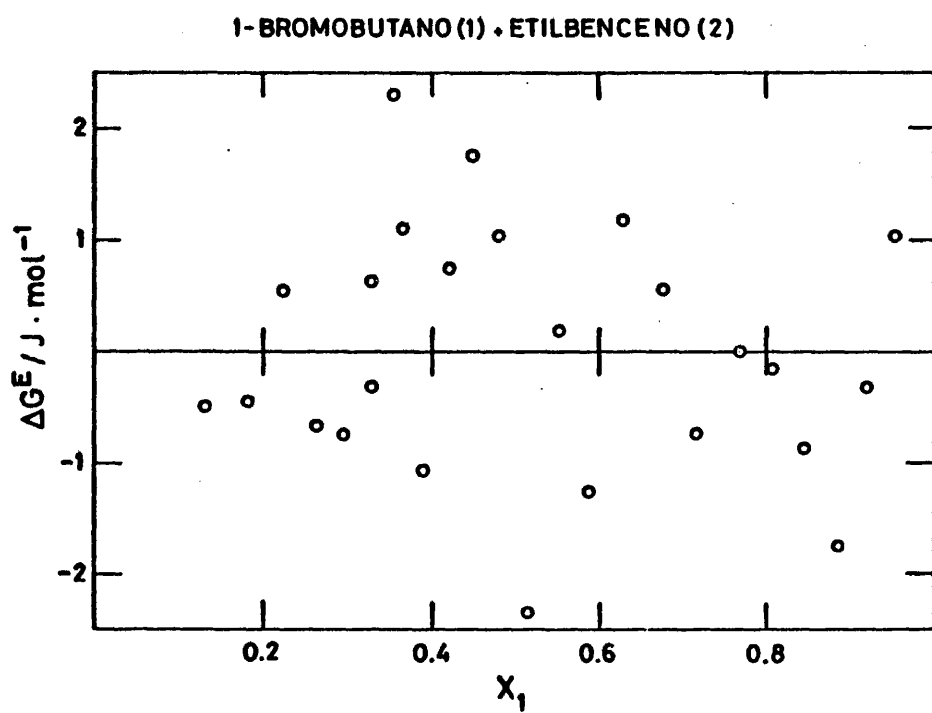


FIG. 6.22

Tabla 6.44

APROXIMANTE DE PADE [1/0]

$$\begin{aligned}
 A_1 &= 9.1278 \cdot 10^{-3} & A_1 \cdot RT &= 26.04 \\
 A_2 &= 1.2725 \cdot 10^{-3} & A_2 \cdot RT &= 3.63 \\
 B_1 &= 1.0000
 \end{aligned}$$

x	$10^4 \cdot \Delta y$	$\Delta p / \text{Pa}$	$10^4 \cdot \Delta \gamma_1$	$10^4 \cdot \Delta \gamma_2$	$\Delta G^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.1319	0	7	6	4	1.25
0.1819	-2	3	-3	6	1.25
0.2234	-5	3	-10	12	2.06
0.2635	-7	-10	-19	10	0.59
0.2956	0	1	0	1	0.28
0.3274	-3	-4	-7	6	0.49
0.3280	-9	-12	-22	18	1.44
0.3549	-10	-3	-17	25	2.94
0.3658	-9	-10	-19	20	1.67
0.3895	-2	-10	-7	1	-0.63
0.4199	-5	-6	-9	13	1.05
0.4478	-3	6	-2	14	1.99
0.4782	-7	-13	-15	22	1.22
0.5159	2	-11	-2	-13	-2.15
0.5507	0	4	2	1	0.47
0.5883	4	8	8	-18	-0.83
0.6278	-6	-9	-10	35	1.85
0.6753	-4	-6	-7	32	1.57
0.7163	0	5	1	4	0.58
0.7681	-3	2	-2	33	1.67
0.8074	-4	-3	-5	52	1.71
0.8456	-1	4	0	26	1.08
0.8862	1	6	3	-17	0.12
0.9199	-3	-7	-5	117	1.27
0.9544	-5	-11	-8	344	2.12
σ	0.0005	7	0.0010	0.0079	1.49

7.1.- INTRODUCCION

En este capítulo realizamos un estudio termodinámico de los sistemas que estamos considerando, basándonos en la teoría de Flory.

Esta teoría, introducida por Flory y col.^{1,2,3,4} es, sin embargo, una recopilación de ideas que proceden de teorías anteriores. Las ideas fundamentales en que se apoya son:

- Hace uso de la teoría de Eyring y Hirschfelder, basada en el modelo de celda, obteniendo una ecuación de estado análoga a la de éstos⁵.
- Utiliza la idea de los grados de libertad externos de Prigogine^{6,7} y su tratamiento de las moléculas lineales.
- Adopta algunos principios del teorema de estados correspondientes cuando se aplica a mezclas.
- Sustituye la constante a de Van der Waals por sn , donde s es la superficie de un elemento y n la energía por unidad de superficie.

La ecuación de estado de Flory, ecuación comparativamente simple, es apropiada para líquidos puros de moléculas lineales. La misma ecuación es adaptada posteriormente a mezclas de hidrocarburos de diferente forma y tamaño, manteniendo la misma forma que para las sustancias puras.

7.2.- ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFELDER.

A partir del modelo de celda y mediante un potencial de esferas rígidas, Eyring y Hirschfelder obtienen la ecuación de estado

$$\beta\tilde{v}/\tilde{T} = \{\tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1)\} - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (7.1)$$

Las magnitudes reducidas \tilde{p} , \tilde{v} y \tilde{T} vienen definidas por

$$\tilde{v} = v/v^*$$

$$\tilde{T} = T/T^* = 2v^*kT/a \quad (7.2)$$

$$\tilde{p} = p/p^* = 2v^{*2}p/a$$

donde a , que depende de la temperatura, es la constante de la energía de interacción de Van der Waals.

Prigogine⁶ amplía el modelo de celda para aplicarlo a moléculas lineales. Supone a éstas divididas en r elementos y considera que la molécula puede ser tratada como un conjunto de r centros puntuales, cada uno de los cuales está sujeto a un sistema de fuerzas centrales ejercidas por las moléculas vecinas. Para que exista la red, la distancia media entre centros puntuales vecinos debe ser aproximadamente la misma, independientemente de que los centros pertenezcan o no a la misma molécula. Si llamamos a a la distancia media entre dos elementos vecinos pertenecientes a moléculas diferentes y d a la distancia entre dos elementos sucesivos de la misma molécula, debe cumplirse

$$a \approx d \approx r^*$$

donde a es función de la temperatura mientras que d y r^* son constantes moleculares.

Prigogine y col.⁷ dividen los $3r$ grados de libertad de la molécula en internos y externos. Los primeros dependen de las fuerzas de valencia y no están afectados por las moléculas vecinas, mientras que los segundos dependen de las fuerzas intermoleculares y son los únicos que entran en la función de partición. El criterio para decidir si una coordenada es interna o externa es si un cambio de la misma da o no lugar a una distribución diferente de la molécula.

Si llamamos $3c$ al número de grados externos de libertad por

segmento, el número total de grados externos para una molécula de r segmentos será:

$$3rc = 3(rc_m + c_e) \quad (7.3)$$

donde c_m son los grados de libertad correspondientes a los segmentos internos y c_e a los terminales. Se supone que c no depende ni de la temperatura ni del volumen.

7.3.- ECUACION DE ESTADO DE FLORY.

Con objeto de obtener una formulación que pueda adaptarse al tratamiento de moléculas de diferente tamaño, Flory y col.^{1,2,3} suponen la molécula dividida en r segmentos, cuya naturaleza no está expresamente definida. En general no tienen porqué coincidir con los grupos químicos que integran la cadena. Sin embargo, r depende de n , número de átomos de carbono y se define el volumen neto de la molécula como

$$V^* = v^*r \quad (7.4)$$

Flory y col. suponen una dependencia de la energía con el volumen del tipo de la de Van der Waals

$$E_0 = -a/V \quad (7.5)$$

Además expresan la energía intermolecular por par de contactos como $-\eta/v$, por lo que la energía intermolecular por segmento es $-sn/2v$ y para la molécula

$$E_0 = -Nrsn/2v \quad (7.6)$$

En esta expresión N es el número de moléculas, s el número de sitios de contacto por segmento, η una constante característi-

ca de la energía de interacción de un par de sitios de contacto y v el volumen por segmento.

Generalizando los resultados de Tonks⁸ a tres dimensiones, - introduciendo el parámetro c de Prigogine en la función de partición y utilizando como energía total de interacción la dada por - (7.6), se llega a la ecuación de estado, que expresada en forma - reducida es

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (7.7)$$

Las variables reducidas \tilde{v} , \tilde{T} y \tilde{p} se definen por las expresiones:

$$\tilde{v} = v/v^* \quad (7.8)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = 2v^*ckT/s\eta \quad (7.9)$$

$$\tilde{p} = p/p^* = 2pv^{*2}/s\eta \quad (7.10)$$

La ecuación de estado (7.7) es idéntica a la de Eyring y Hirschfelder, radicanando la diferencia en el modo de definir p^* , v^* y T^* . Aunque p^* y v^* están definidas igual en ambas ecuaciones (con $a = s\eta$), Flory introduce el parámetro c en la definición de T^* . Si se hace $c = 1$ las diferencias entre las ecuaciones de estado desaparecen.

La presencia del parámetro c permite que p^* , v^* y T^* se puedan fijar independientemente.

7.4.- FORMULACION PARA MEZCLAS BINARIAS.

Las ideas anteriores se pueden adaptar facilmente a mezclas binarias, haciendo las siguientes suposiciones:

- Aditividad de los volúmenes netos de los componentes.
- La energía intermolecular depende del área de superficie -

de contacto entre las dos moléculas.

- Los segmentos de las dos sustancias tienen el mismo tamaño, de modo que los volúmenes netos por segmento son iguales - para los dos componentes:

$$v_1^* = v_2^* = v^* \quad (7.11)$$

Flory y col.¹ definen para las mezclas las siguientes magnitudes:

Fracción molar

$$x_i = N_i / \sum N_i = N_i / N \quad (7.12)$$

Volumen neto por molécula

$$V^* = \sum_i x_i v_i^* \quad (7.13)$$

Número medio de segmentos por molécula

$$\langle r \rangle = \sum_i x_i r_i \quad (7.14)$$

Fracción de segmentos

$$\phi_i = x_i r_i / \langle r \rangle = x_i v_i^* / \sum x_i v_i^* \quad (7.15)$$

donde se han tenido en cuenta (7.4) y (7.11).

Número medio de grados de libertad externos por segmento

$$\langle c \rangle = \sum_i \phi_i c_i = \sum_i x_i r_i c_i / \langle r \rangle \quad (7.16)$$

Número medio de sitios de contacto por segmento. Superficie media por segmento.

$$\langle rs \rangle = \sum_i x_i r_i s_i = \langle r \rangle \langle s \rangle \quad (7.17)$$

$$\langle s \rangle = \sum_i x_i r_i s_i / \langle r \rangle = \sum_i \phi_i s_i \quad (7.18)$$

Fracción de sitios o fracción de superficie

$$\theta_i = \phi_i s_i / \langle s \rangle \quad (7.19)$$

La energía de la mezcla viene dada por

$$-E_0 = \frac{1}{2v}(A_{11}n_{11} + A_{22}n_{22} + A_{12}n_{12})/2v \quad (7.20)$$

donde A_{ij} es el número de pares de contacto entre las especies i y j , y $-n_{ij}/v$ la energía asociada a cada par.

Puesto que la superficie de las moléculas debe permanecer constante se debe cumplir que

$$N_1 r_1 s_1 = 2A_{11} + A_{12} \quad (7.21)$$

$$N_2 r_2 s_2 = 2A_{22} + A_{12}$$

con lo que la energía intermolecular queda:

$$-E_0 = (s_1 r_1 N_1 n_{11} + s_2 r_2 N_2 n_{22} - A_{12} \Delta n)/2v \quad (7.22)$$

$$\text{siendo} \quad \Delta n = n_{11} + n_{22} - 2n_{12} \quad (7.23)$$

Para una mezcla al azar se obtiene

$$A_{12} = \theta_1 N_2 r_2 s_2 = \theta_2 N_1 r_1 s_1 \quad (7.24)$$

con lo que la energía debida a la mezcla es igual a

$$-\frac{E_0^M}{\langle r \rangle N} = \frac{p^* v^*}{\bar{v}} = \frac{\langle c \rangle k T^*}{\bar{v}} \quad (7.25)$$

En esta expresión p^* , presión característica de la mezcla, se define por

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (7.26)$$

y el parámetro X_{12} por

$$X_{12} = s_1 \Delta n / 2v^*{}^2 \quad (7.27)$$

A partir de (7.16), (7.25) y (7.26) se puede obtener la temperatura característica de la mezcla T^* en función de p^* , llegándose a :

$$T^* = p^*(\phi_1 p_1^*/T_1^* + \phi_2 p_2^*/T_2^*)^{-1} \quad (7.28)$$

La ecuación de estado para mezclas se mantiene idéntica a la de las sustancias puras, aunque las variables reducidas dependen de la composición a través de p^* y T^* .

7.5.- FUNCIONES DE EXCESO.

1.- *Volumen de exceso.*

Si \tilde{v}_0 representa el volumen reducido por segmento cuando no hay cambio de volumen en la mezcla, para una mezcla binaria valdrá:

$$\tilde{v}_0 = \phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (7.29)$$

donde \tilde{v}_1 y \tilde{v}_2 son los volúmenes reducidos de los componentes puros a la misma temperatura y presión.

El volumen reducido de exceso por mol es

$$\tilde{v}^E = \tilde{v} - \tilde{v}^0 = \tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (7.30)$$

donde \tilde{v} es el volumen reducido de la mezcla. El volumen molar de exceso será por tanto

$$v^E = (x_1 v_1^* + x_2 v_2^*)(\tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2) = \tilde{v}(x_1 v_1^* + x_2 v_2^*) - x_1 v_1 - x_2 v_2 \quad (7.31)$$

Como se ve, el volumen de exceso de la mezcla depende de las características de los componentes puros y del valor de \tilde{v} para la mezcla, que depende del parámetro de interacción X_{12} .

2.- Variación del volumen molar con la presión $(\partial v/\partial p)_T$.

De la ecuación de estado (7.7) se obtiene, extrapolando a $p=0$

$$\tilde{v} = (\tilde{v}^{1/3} - 1)/\tilde{v}^{4/3} \quad (7.32)$$

Derivando la ecuación de estado (7.7) con respecto a la presión, a temperatura constante, despejando $(\partial v/\partial p)_T$ a presión cero y teniendo en cuenta (7.32) obtenemos:

$$(\partial v/\partial p)_T = -3\tilde{v}^2 v (\tilde{v}^{1/3} - 1)/p^* \{1 - 3(\tilde{v}^{1/3} - 1)\} \quad (7.33)$$

Sustituyendo v y p^* de acuerdo con (7.8), (7.13) y (7.28) y con el valor de \tilde{v} dado por (7.32) resulta

$$(\partial v/\partial p)_T = \frac{-3\tilde{v}^{7/3} + 6\tilde{v}^2 - 3\tilde{v}^{5/3}}{-3\tilde{v}^{1/3} + 4} \frac{x_1 v_1^* + x_2 v_2^*}{T(\phi_1 p_1^*/T_1^* + \phi_2 p_2^*/T_2^*)} \quad (7.34)$$

Con el valor de $(\partial v/\partial p)_T$ y mediante la ecuación (3.15) se puede determinar $(\partial v^E/\partial p)_T$.

3.- Entalpía de exceso.

Despreciando la diferencia que existe entre entalpía y energía para un sistema condensado a bajas presiones, se obtiene para la entalpía o calor de mezcla

$$H_N^E = \langle r \rangle N v^* (\phi_1 p_1^*/\tilde{v}_1 + \phi_2 p_2^*/\tilde{v}_2 - p^*/\tilde{v}) \quad (7.35)$$

Puesto que $\langle r \rangle v^* \phi_i = v_i^* r_i$, se tiene por mol

$$h^E = H_N^E/N = x_1 v_1^* p_1^*/\tilde{v}_1 + x_2 v_2^* p_2^*/\tilde{v}_2 - p^*/\tilde{v} \quad (7.36)$$

7.6.- OBTENCION DE PARAMETROS PARA LIQUIDOS PUROS.

1.- Deducción teórica.

A partir de la definición del coeficiente de expansibilidad

$$\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_p \quad (7.37)$$

se obtiene fácilmente

$$(\alpha T)^{-1} = \bar{v}(\partial \bar{T} / \partial \bar{v})_p / \bar{T} \quad (7.38)$$

Derivando (7.32) con respecto a \bar{v} , a p constante, y sustituyendo el resultado en (7.38) se obtiene la expresión

$$\alpha T = 3(\bar{v}^{1/3} - 1) / \{1 - 3(\bar{v}^{1/3} - 1)\} \quad (7.39)$$

Despejando $\bar{v}^{1/3}$ en función de α y T

$$\bar{v}^{1/3} = \{\alpha T / 3(1 + \alpha T)\} + 1 \quad (7.40)$$

Si se deriva la ecuación de estado (7.7) con respecto a p^* , a $T = \text{cte}$, se elimina \bar{T} y se extrapola a $p = 0$, se llega al resultado

$$\kappa_T = 3(\bar{v}^{1/3} - 1)\bar{v}^2 / \{1 - 3(\bar{v}^{1/3} - 1)\}p^* \quad (7.41)$$

donde κ_T es la compresibilidad isotérmica.

Esta ecuación se puede simplificar con ayuda de (7.39), quedando de la forma:

$$p^* = \alpha T \bar{v}^2 / \kappa_T \quad (7.42)$$

Las ecuaciones (7.32), (7.40) y (7.42) permiten obtener los parámetros T^* , p^* y V^* para las sustancias puras a partir de α ,

κ_T y v .

Mediante la ecuación (7.40) se calcula \tilde{v} . El volumen neto - por molécula V^* se puede obtener con la ecuación

$$\tilde{v} = v/V^* = M/\rho V^* \quad (7.43)$$

donde M es el peso molecular de la sustancia y ρ su densidad.

Conocido \tilde{v} se obtiene \tilde{T} por medio de la ecuación (7.32) y T^* a partir de la definición de \tilde{T} (7.9). Por último, la presión característica p^* se puede calcular con la ecuación (7.42) a partir de medidas de compresibilidad isotérmica.

2.- Coeficiente de expansibilidad.

El coeficiente de expansibilidad se ha obtenido a partir de los valores de la densidad a distintas temperaturas existentes en la bibliografía. Para ello se ha tenido en cuenta la relación entre α y ρ .

$$\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p = -\rho^{-1}(\partial \rho/\partial T)_p \quad (7.44)$$

Los valores de la densidad se han obtenido de las tablas API^9 y se han ajustado frente a la temperatura, calculándose α a presión ordinaria.

En la primera columna de la tabla 7.1 se dan los valores de α de las sustancias utilizadas.

3.- Cálculo de V^* , T^* y p^* .

Para el cálculo de estas magnitudes características es necesario conocer α , κ_T y el volumen molar.

Los valores de α se han obtenido como se indica en el apartado anterior. Los de la compresibilidad isotérmica, que se recogen en la segunda columna de la tabla 7.1, son la media de los obtenidos en este trabajo (tabla 4.10). El volumen molar, que aparece -

Tabla 7.1.- Parámetros de la teoría de Flory para las sustancias puras.

T/K	Sustancia	$\alpha \cdot 10^3$ K ⁻¹	κ_T TPa ⁻¹	v cm ³ .mol ⁻¹	v^* cm ³ .mol ⁻¹	T^* K	p^* J.cm ⁻³
298.15	BrBu	1.143	1026	108.00	84.62	4872	540.9
	B	1.223	963	89.41	69.22	4709	631.9
	T	1.071	906	106.87	84.67	5041	561.5
	EB	1.022	866	123.06	98.27	5169	552.0
308.15	BrBu	1.166	1108	109.25	84.80	4903	538.4
	B	1.244	1042	90.52	69.44	4750	625.0
	T	1.083	976	108.03	84.96	5091	552.9
	EB	1.037	923	124.33	98.50	5207	549.3
318.15	BrBu	1.190	1198	110.55	85.00	4934	534.3
	B	1.268	1131	91.66	69.66	4788	617.5
	T	1.094	1053	109.24	85.26	5142	542.9
	EB	1.052	996	125.64	98.75	5247	544.1

en la tercera columna de la mencionada tabla 7.1, se ha obtenido con las densidades de la tabla 4.1.

En las tres últimas columnas de la tabla 7.1 se dan los valores de V^* , T^* y p^* , calculados del modo que ya se ha indicado.

7.7.- CALCULO DE S_1/S_2 Y DE LA FRACCION DE SUPERFICIE θ_2 .

A fin de evaluar el parámetro energético χ_{12} necesitamos conocer la relación entre las superficies de los componentes de la mezcla, ya que el parámetro s entra en las ecuaciones de las magnitudes de exceso como relación s_1/s_2 .

Teniendo en cuenta (7.4) y (7.11)

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{s_1/r_1}{s_2/r_2} = \frac{S_1 V_2^*}{S_2 V_1^*} \quad (7.45)$$

donde S_1 y S_2 son las superficies totales de las moléculas 1 y 2 respectivamente. Estas superficies se han determinado a partir de las superficies de los grupos químicos que integran cada molécula¹⁰.

En la tabla 7.2 se dan los valores de s_1/s_2 para los tres sistemas y temperaturas, así como los de S para las cuatro moléculas.

Tabla 7.2.- Resultados de s_1/s_2 mediante la teoría de Flory.

Molécula	BrBu	B	T	EB
$10^{-9} S/cm^2 \cdot mol^{-1}$	8.25	6.00	7.42	8.77
Sistema	298.15 K	308.15 K		318.15 K
BrBu+ B	1.125	1.126		1.127
BrBu+ T	1.113	1.114		1.115
BrBu+ EB	1.092	1.093		1.093

Una vez obtenidas las relaciones s_1/s_2 y mediante la ecuación (7.19) se puede calcular la fracción de superficie θ_2 , pues dicha fracción se puede expresar en función de s_1/s_2 en la forma

$$\theta_2 = \phi_2 s_2 / (\phi_1 s_1 + \phi_2 s_2) = 1 / (\phi_1 s_1 / \phi_2 s_2 + 1) \quad (7.46)$$

7.8.- APLICACION DE LA TEORIA A MEZCLAS BINARIAS.

La comprobación de la teoría se ha realizado para los tres sistemas estudiados en este trabajo a 298.15, 308.15 y 318.15 K. El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

- i) A partir de las medidas de v^E se ha calculado el parámetro energético X_{12} para diferentes fracciones molares a las tres temperaturas.
- ii) A partir del parámetro X_{12} ponderado se han recalculado los valores de v^E para todos los sistemas y temperaturas, comparándolos con los que hemos obtenido experimentalmente.
- iii) Con el mismo parámetro X_{12} obtenido a partir de medidas de v^E se han calculado $(\partial v / \partial p)_T$ y $(\partial v^E / \partial p)_T$, comparándolos con los valores experimentales. Se ha calculado así mismo el calor de mezcla h^E .

1.- *Obtención del parámetro X_{12} .*

El esquema del cálculo de X_{12} a partir de las medidas de v^E es el siguiente:

- i) Mediante valores de v^E calculados con los coeficientes de las tablas 6.4, 6.18 y 6.32 para distintas fracciones molares, se obtiene \bar{v} de la mezcla con la ecuación (7.31), utilizando el método de la tangente.

ii) Conocido \bar{v} se determina T (7.32) y por tanto T^* .

iii) A partir de T^* se calcula p^* (7.28).

iv) Determinado p^* se halla X_{12} (7.26).

Los resultados de X_{12} obtenidos se han representado frente a la fracción molar del componente 1, a las tres temperaturas, en la figura 7.1. Se observa que X_{12} varía con la fracción molar aun que, según la teoría, no debería ser así.

Puesto que v^E y las demás magnitudes deben predecirse con un sólo X_{12} , se ha tomado un parámetro X_{12} ponderado, cuyos valores se dan en la tabla 7.3.

Tabla 7.3.- Parámetro energético ponderado X_{12} , obtenido a partir de medidas de v^E .

Sistema	$X_{12}/J.cm^{-3}$		
	298.15	308.15	318.15
BrBu+B	9.6	8.2	6.8
BrBu+T	-4.9	-4.4	-4.1
BrBu+EB	-3.9	-3.5	-3.1

2.- Cálculo de v^E .

Con los valores de X_{12} de la tabla 7.3 y siguiendo un camino inverso al indicado en el apartado anterior se ha recalculado el volumen molar de exceso, v^E , para los tres sistemas y temperaturas.

En la tabla 7.4 aparecen, para las distintas fracciones molares, los volúmenes de exceso experimentales, así como las diferencias, d , entre estos y los calculados con la teoría de Flory.

Los valores calculados y los experimentales se han represen-

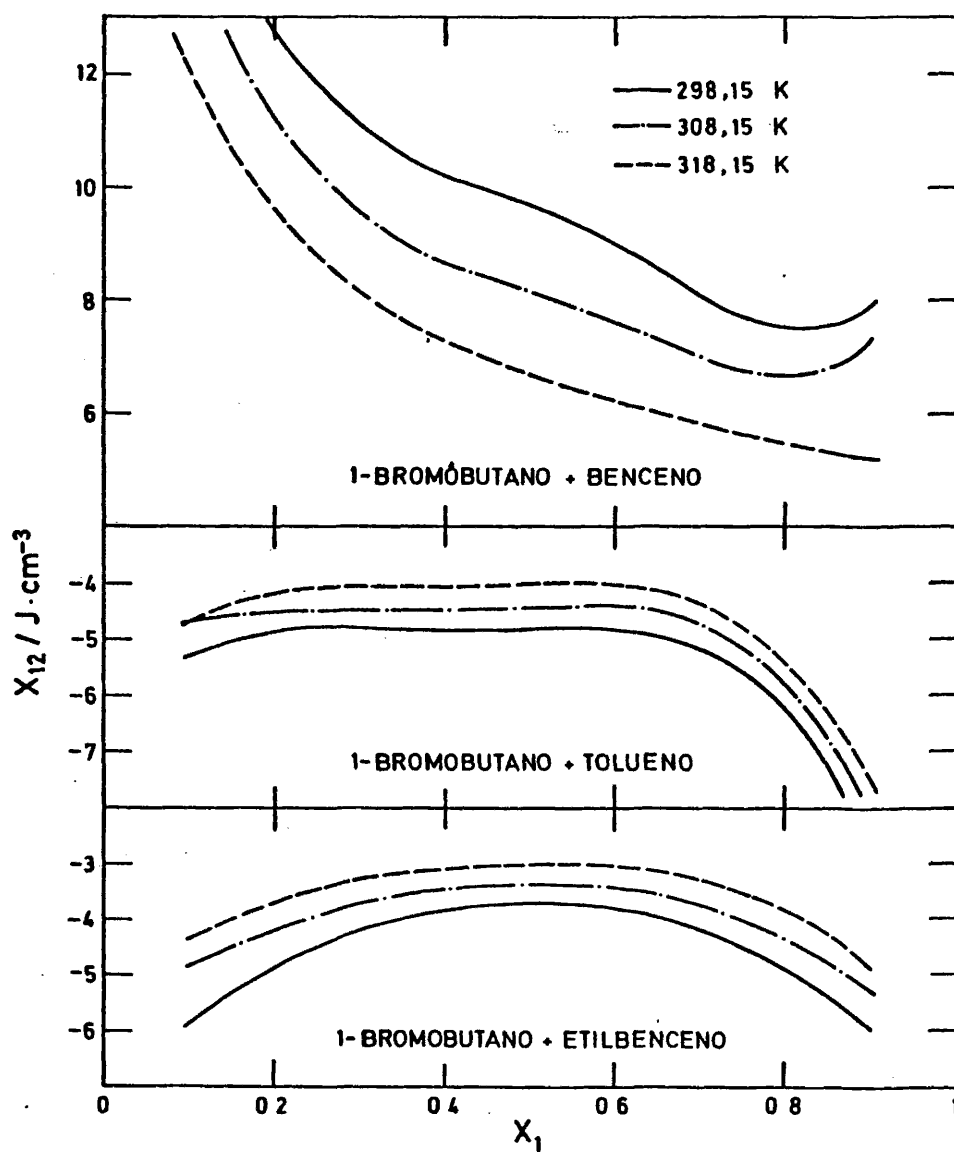
FIG. 7.1.-PARAMETRO X_{12} PARA LA TEORIA DE FLORY

Tabla 7.4.- v^E experimentales y diferencias con los calculados mediante la teoría de Flory.

T/K	x_1	BrBu+B		BrBu+T		BrBu+EB	
		v_{exp}^E $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$10^3 d$	$-v_{\text{exp}}^E$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$10^3 d$	$-v_{\text{exp}}^E$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$10^3 d$
298.15	0.1	0.107	-39	0.035	3	0.042	11
	0.2	0.149	-31	0.058	0	0.065	9
	0.3	0.169	-18	0.076	-1	0.079	4
	0.4	0.178	-8	0.087	0	0.087	-1
	0.5	0.174	-1	0.091	-1	0.091	-2
	0.6	0.155	8	0.087	0	0.090	-1
	0.7	0.123	17	0.081	4	0.086	4
	0.8	0.087	18	0.073	14	0.074	11
	0.9	0.050	8	0.055	22	0.050	13
308.15	0.1	0.101	-39	0.034	1	0.039	7
	0.2	0.140	-32	0.058	0	0.064	7
	0.3	0.157	-18	0.076	0	0.079	3
	0.4	0.164	-8	0.087	0	0.088	0
	0.5	0.159	0	0.090	-1	0.092	-2
	0.6	0.142	8	0.086	-1	0.092	-1
	0.7	0.114	14	0.080	3	0.087	4
	0.8	0.082	14	0.072	14	0.075	10
	0.9	0.049	4	0.054	22	0.050	12
318.15	0.1	0.091	-34	0.035	3	0.039	7
	0.2	0.131	-32	0.058	1	0.063	6
	0.3	0.147	-20	0.075	0	0.080	3
	0.4	0.150	-8	0.086	-1	0.090	0
	0.5	0.144	2	0.089	-1	0.095	-1
	0.6	0.129	8	0.086	0	0.093	-1
	0.7	0.105	13	0.080	4	0.086	2
	0.8	0.074	13	0.072	14	0.074	8
	0.9	0.040	9	0.054	22	0.051	13

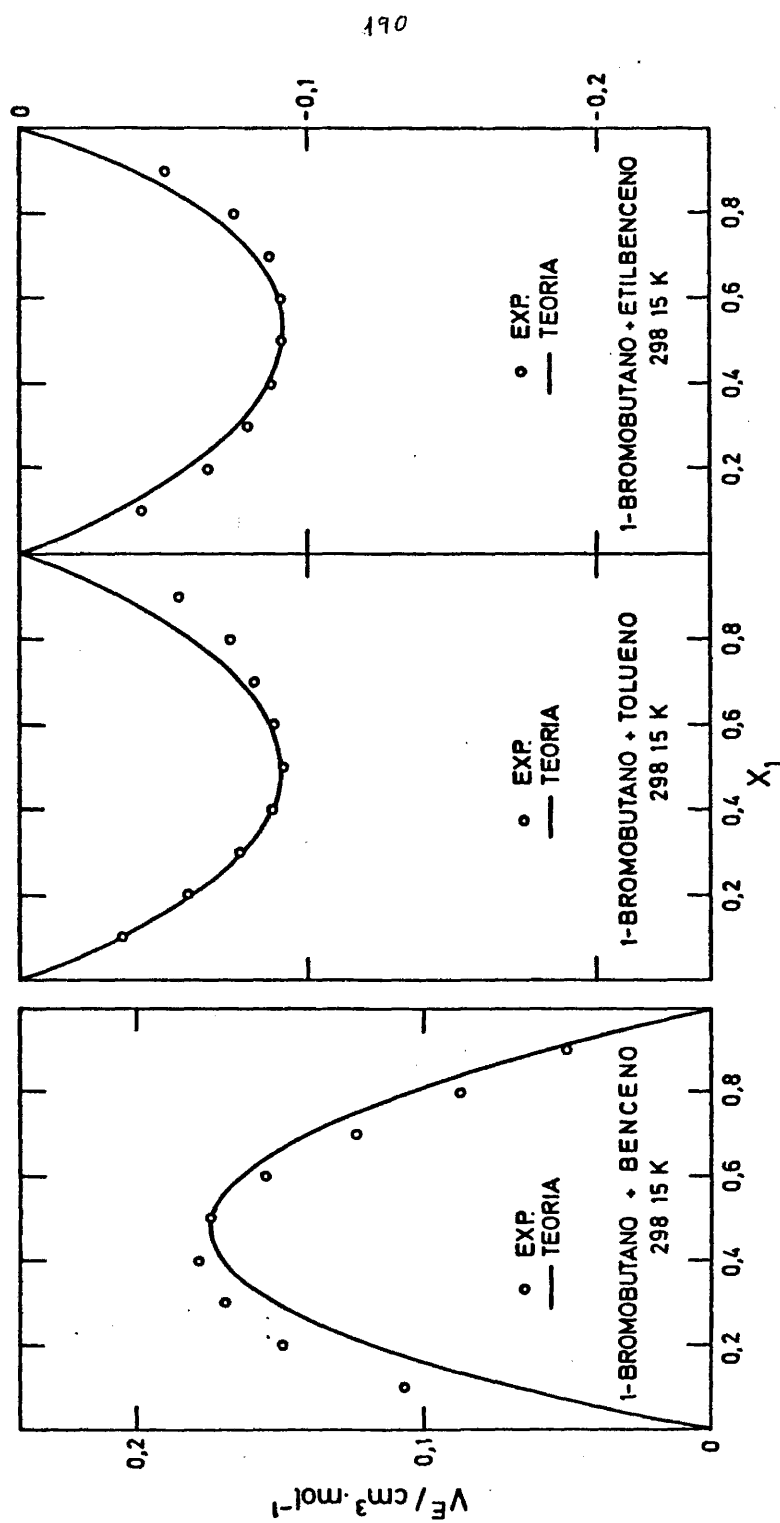


FIG. 7.2

Tabla 7.5.- Sistema 1-Bromobutano+Benceno. Valores experimentales y calculados según la teoría de Flory de $(\partial v^E/\partial p)_T$.

x_1	$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$					
	298.15 K		308.15 K		318.15 K	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0.1	0.03	0.60	0.04	0.60	-0.03	0.56
0.2	0.10	1.06	0.09	1.05	0.03	0.98
0.3	0.15	1.37	0.13	1.36	0.07	1.27
0.4	0.18	1.55	0.15	1.54	0.10	1.43
0.5	0.20	1.59	0.16	1.59	0.12	1.47
0.6	0.20	1.51	0.15	1.52	0.13	1.39
0.7	0.18	1.30	0.13	1.33	0.13	1.20
0.8	0.14	0.98	0.10	1.03	0.12	0.90
0.9	0.08	0.54	0.05	0.62	0.09	0.50

Tabla 7.6.- Sistema 1-Bromobutano+Tolueno. Valores experimentales y calculados según la teoría de Flory de $(\partial v^E/\partial p)_T$.

x_1	$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$					
	298.15 K		308.15 K		318.15 K	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0.1	0.03	0.42	0.06	0.42	0.11	0.46
0.2	0.07	0.75	0.13	0.78	0.23	0.83
0.3	0.09	0.99	0.17	1.03	0.32	1.10
0.4	0.11	1.14	0.20	1.19	0.38	1.27
0.5	0.11	1.20	0.21	1.25	0.40	1.33
0.6	0.09	1.17	0.20	1.21	0.39	1.29
0.7	0.08	1.03	0.18	1.07	0.35	1.14
0.8	0.04	0.80	0.13	0.82	0.28	0.88
0.9	0.00	0.45	0.07	0.46	0.17	0.50

Tabla 7.7.- Sistema 1-Bromobutano+Etilbenceno. Valores experimentales y calculados según la teoría de Flory de $(\partial v^E/\partial p)_T$.

x_1	$-(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$					
	298.15 K		308.15 K		318.15 K	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0.1	0.28	0.42	0.29	0.47	0.56	0.50
0.2	0.46	0.77	0.49	0.85	0.94	0.93
0.3	0.56	1.04	0.60	1.15	1.16	1.25
0.4	0.58	1.23	0.66	1.35	1.24	1.48
0.5	0.55	1.32	0.65	1.45	1.20	1.59
0.6	0.47	1.30	0.59	1.43	1.07	1.57
0.7	0.37	1.18	0.48	1.29	0.86	1.42
0.8	0.24	0.93	0.34	1.01	0.59	1.12
0.9	0.12	0.54	0.18	0.58	0.30	0.65

tado a 298.15 K, en la figura 7.2.

3.- Cálculo de $(\partial v/\partial p)_T$ y $(\partial v^E/\partial p)_T$.

Mediante la ecuación (7.33) y utilizando los valores de X_{12} de la tabla 7.3 se puede determinar $(\partial v/\partial p)_T$.

Los valores de $(\partial v^E/\partial p)_T$, calculados a partir de $(\partial v/\partial p)_T$, aparecen en las tablas 7.5, 7.6 y 7.7 comparados con los valores experimentales. Estos se han determinado mediante los coeficientes del ajuste de $(\partial v/\partial p)_T$ frente a x_1 , que se dan en las tablas 6.8, 6.22 y 6.36.

En la tabla 7.8 se dan los parámetros X_{12} ponderados calculados a partir de medidas de $(\partial v/\partial p)_T$.

Tabla 7.8.- Parámetro X_{12} ponderado obtenido a partir de medidas de $(\partial v/\partial p)_T$.

Sistema	$X_{12}/J.cm^{-3}$		
	298.15 K	308.15 K	318.15 K
BrBu+B	1.0	0.6	0.3
BrBu+T	1.5	0.9	0.1
BrBu+EB	0.5	0.5	-0.3

7.9.- DISCUSION

Como se observa en la figura 7.1 el parámetro X_{12} no permanece constante con la fracción molar, siendo la variación mayor en el sistema 1-Bromobutano-Benceno. Por otra parte, X_{12} ponderado es diferente según la propiedad termodinámica del que se ha obtenido (Tablas 7.3 y 7.8).

En todos los casos, sin embargo, X_{12} tiene un valor muy pequeño, lo que predice un comportamiento prácticamente ideal, como se ha comprobado experimentalmente.

Como se ve en la figura 7.2, las curvas teórica y experimental de v^E para el sistema BrBu+B están desplazadas, mientras que para los otros dos sistemas son casi coincidentes. Los resultados no son tan satisfactorios cuando se intenta predecir una propiedad termodinámica distinta de aquella con la que se ha calculado el parámetro X_{12} . Así se observa en las tablas 7.5, 7.6 y 7.7 que los valores de $(\partial v^E / \partial p)_T$ son bastante diferentes de los experimentales, excepto en el caso del sistema BrBu+EB, aunque se predice una pequeña variación con T. Además, cuando se parte de valores de X_{12} obtenidos a partir de medidas de $(\partial v / \partial p)_T$ los resultados son todavía peores.

A la hora de interpretar estos hechos hay que tener en cuenta, sin embargo, que debido al pequeño valor de X_{12} , una mínima variación de este parámetro altera sustancialmente los resultados. Evidentemente, las diferencias indicadas no ocurrirían si X_{12} no variase con la fracción molar y con la forma de obtenerlo.

Aunque no se han reseñado los valores de la entalpía de exceso por carecer de datos experimentales, excepto para el sistema BrBu+B a 30°C¹¹, la teoría predice correctamente el signo del calor de mezcla. Para el sistema BrBu+B los valores teóricos son bastante superiores a los experimentales, como ocurría con $(\partial v^E / \partial p)_T$.

Los resultados experimentales sugieren un alto grado de interacción entre el bromo y el enlace π del anillo bencénico, interacción que aumenta al incorporar radicales alquilo al anillo. Esto viene corroborado por los siguientes hechos:

- i) Asimetría de las curvas de volumen de exceso.
- ii) Menor valor de los valores de v^E y de otras propiedades de exceso cuando se comparan con sistemas análogos en los que no hay átomo de bromo o anillo bencénico. Así, el sistema 1-Bromobutano+Ciclohexano¹² presenta valores de v^E -

mayores que los del sistema BrBu+B.

iii) La incorporación de radicales alquilo provoca una disminución de v^E e incluso un cambio de signo en su valor. Este comportamiento, que es el que hemos observado experimentalmente, está de acuerdo con los resultados ya observados en los sistemas alcano+benceno, tolueno, xilenos o etilbenceno^{13,14}.

Este hecho explicaría también el diferente comportamiento observado en casi todas las propiedades entre el sistema BrBu+B y los sistemas BrBu+T y BrBu+EB.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- FLORY, P. J., ORWOLL, R. A., VRIJ, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507, (1964)
J. Am. Chem. Soc., 86, 3515, (1964).
- 2.- FLORY, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3563, (1964).
J. Am. Chem. Soc., 87, 1833, (1965).
- 3.- ABE, A., FLORY, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1838, (1965).
- 4.- ORWOLL, R. A., FLORY, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6814, (1967)
J. Am. Chem. Soc., 89, 6822, (1967).
- 5.- EYRING, H., HIRSCHFELDER, J. O.: *J. Chem. Phys.*, 41, 249, (1937).
- 6.- PRIGOGINE, I.: "*The Molecular Theory of Solutions*", North-Holland Amsterdam, (1957).
- 7.- PRIGOGINE, I., TRAPPENIERS, N., MATHOT, V.: *Disc. Faraday Soc.*, 15, 93, (1953)
J. Chem. Phys., 21, 559, (1953).
- 8.- TONKS, L.: *Phys. Rev.*, 50, 955, (1936).
- 9.- ROSSINI, F. D. y col.: "*Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*", API Research Project 44, Carnegie Press, Pittsburg, (1967).
- 10.- BONDI, A.: "*Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids & Glasses*", Wiley, New York, (1968).
- 11.- PEIRO, J. M., GRACIA, M., GUTIERREZ LOSA, C.: *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 165, (1981).
- 12.- PEIRO, J. M., GRACIA, M., GUTIERREZ LOSA, C.: *J. Chem. Thermodynamics*, 12, 589, (1980).

- 13.- NUNEZ, J., CACERES, M.: *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 1133, (1981).
- 14.- NUNEZ, J.: *Comunicación personal*, Universidad Complutense, Madrid.

198

CAPITULO VIII.-TEORIA DE BARKER

8.1.- TEORIA

La teoría de Barker¹ se basa en un modelo cuasi-cristalino - generalizado para tener en cuenta distintos tipos de contacto en cada molécula, y supone que cada una de estas ocupa un determinado número de sitios en una red definida. Cada sitio se identifica con un átomo o con un grupo de átomos de la molécula, asignándosele un cierto número de coordinación, que se refiere al número de posibles direcciones o superficies de contacto entre un grupo de una molécula y los posibles grupos de las demás moléculas.

Si se colocan moléculas del tipo A, B, ..., en una red cuyo número de coordinación es z , de los que la molécula de la clase k ocupa r_k sitios, el número de puntos de contacto de una molécula k , $q_k z$, viene dado por

$$q_k z = r_k z - 2r_k + 2 \quad (8.1)$$

Si las moléculas A y B ocupan sitios vecinos, de forma que el punto de contacto i de la molécula A está en contacto con el punto j de la molécula B, podemos definir como U_{ij}^{AB} a la energía de interacción entre esos dos puntos. Las energías de interacción usadas en los cálculos se obtienen de

$$U_{ij}^{AB} = *U_{ij}^{AB} - \frac{1}{2}(*U_{ii}^{AA} + *U_{jj}^{BB}) \quad (8.2)$$

Para los potenciales químicos de exceso se obtiene:

$$\mu_k^E = RT \left\{ \sum_i Q_i^k \ln \left[\frac{x_i^k}{(x_k x_i^{k1})} \right] + r_k \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \left[\frac{\sum_k (x_k r_k)}{r_k} \right] \right\} \quad (8.3)$$

donde k se refiere a la clase de molécula (A, B), i al tipo de contacto y x a la fracción molar.

Q_i^k es el número de contactos de tipo i que posee la molécula k , elegido de tal forma que para cada molécula se cumpla (8.1), - es decir:

$$\sum_i q_i^k = r_k z - 2r_k + 2 \quad (8.4)$$

Las distintas X se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$x_i^k \sum_j \eta_{ij}^{k1} x_j^1 = Q_i^k x_k / 2 \quad (8.5)$$

donde

$$\eta_{ij}^{k1} = \exp(-U_{ij}^{k1}/kT) \quad (8.6)$$

y el superíndice 1 indica el valor del parámetro para $x_k=1$.

8.2.- APLICACION

1.- Número de contactos.

El número de contactos de cada molécula se ha calculado tomando como base los valores dados para el benceno y el tolueno por McLure y col.² y se resume en la tabla 8.1. En ésta se ha distinguido entre los contactos del hidrógeno bencénico(B) y los del hidrógeno metilénico(H) y se da el número total de contactos externos de cada molécula $qz = \sum_i Q_i$

Tabla 8.1.- Número de contactos entre moléculas.

Molécula	Q_B	Q_H	Q_{Br}	qz
1-Bromobutano	-	9	5	14
Benceno	12	-	-	12
Tolueno	11	3	-	14
Etilbenceno	11	5	-	16
	Q_1	Q_2	Q_3	

2.- Ecuaciones para las X.

Suponiendo que las energías de interacción H-H, B-B y Br-Br son iguales a cero y teniendo en cuenta que $n_{ij} = n_{ji}$, podemos desarrollar la ecuación (8.5) para los distintos sistemas, quedando

i) 1-Bromobutano+Benceno

$$\begin{aligned} x_2^A (x_2^A + x_3^A n_{23} + x_1^B n_{12}) &= x_A Q_2^A / 2 \\ x_3^A (x_2^A n_{23} + x_3^A + x_1^B n_{13}) &= x_A Q_3^A / 2 \\ x_1^B (x_2^A n_{12} + x_3^A n_{13} + x_1^B) &= x_B Q_1^B / 2 \end{aligned} \quad (8.7)$$

ii) 1-Bromobutano+Tolueno y 1-Bromobutano+Etilbenceno

$$\begin{aligned} x_2^A (x_2^A + x_3^A n_{23} + x_1^B n_{12} + x_2^B) &= x_A Q_2^A / 2 \\ x_3^A (x_2^A n_{23} + x_3^A + x_1^B n_{13} + x_2^B n_{23}) &= x_A Q_3^A / 2 \\ x_1^B (x_2^A n_{12} + x_3^A n_{13} + x_1^B + x_2^B n_{12}) &= x_B Q_1^B / 2 \\ x_2^B (x_2^A + x_3^A n_{23} + x_1^B n_{12} + x_2^B) &= x_B Q_2^B / 2 \end{aligned} \quad (8.8)$$

3.- Potenciales químicos.

Si hacemos

$$r = x_A r_A + x_B r_B \quad (8.9)$$

y aplicamos la fórmula general, ecuación (8.3), a los tres sistemas, los potenciales químicos toman la forma:

i) 1-Bromobutano+Benceno

$$\mu_A^E = RT \{ Q_2^A \ln [x_2^A / (x_A x_2^{A1})] + Q_3^A \ln [x_3^A / (x_A x_3^{A1})] + r_A \ln (r / r_A) \}$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_1^B \ln [x_1^B / (x_B x_1^{B1})] + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (8.10)$$

ii) 1-Bromobutano+Tolueno y 1-Bromobutano+Etilbenceno

$$\begin{aligned} \mu_A^E &= RT\{Q_2^A \ln [x_2^A / (x_A x_2^{A1})] + Q_3^A \ln [x_3^A / (x_A x_3^{A1})] + r_A \ln(r/r_A)\} \\ \mu_B^E &= RT\{Q_1^B \ln [x_1^B / (x_B x_1^{B1})] + Q_2^B \ln [x_2^B / (x_B x_2^{B1})] + r_B \ln(r/r_B)\} \end{aligned} \quad (8.11)$$

8.3.- METODO DE CALCULO

Dado un valor inicial de n_i y obtenidos ya los valores de X para este valor por el procedimiento que describiremos posteriormente, se mejora el parámetro n mediante el método de interpolación inversa³. Para ello se fija un valor inicial de U_i y con él se calculan mediante (8.6) dos valores de n_i con los que se obtiene $g(n_1)$ y $g(n_2)$, donde

$$g = G_{\text{calc}}^E - G_{\text{exp}}^E$$

En cada etapa posterior se calcula n_i mediante la expresión

$$n_{i+1} = n_i - \{n_i - n_i / g(n_i) - g(n_i)\} g(n_i) \quad (8.12)$$

hasta que $g_i - g_{i-1} < 0.01$, que es el límite de error fijado.

Para calcular las X en cada iteración se resuelve el sistema de ecuaciones no lineales (8.5) por el método de Newton³. En este método hay que resolver el sistema

$$\begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} & f_{14} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} & f_{24} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} & f_{34} \\ f_{41} & f_{42} & f_{43} & f_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \delta_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ -f_3 \\ -f_4 \end{pmatrix} \quad (8.13)$$

donde

$$\begin{aligned}
 f_1 &= x_1^2 + n_1 x_1 x_2 + n_2 x_1 x_3 + x_1 x_4 - x_A Q_1 / 2 \\
 f_2 &= n_1 x_1 x_2 + x_2^2 + n_3 x_2 x_3 + n_1 x_2 x_4 - x_A Q_2 / 2 \\
 f_3 &= n_2 x_1 x_3 + n_3 x_3 x_2 + x_3^2 + n_2 x_3 x_4 - x_B Q_3 / 2 \\
 f_4 &= x_4 x_1 + n_1 x_4 x_2 + n_2 x_4 x_3 + x_4^2 - x_B Q_4 / 2 \quad (8.14)
 \end{aligned}$$

f_{ij} son las derivadas de f_i con respecto a x_j y δ_i son las incógnitas.

Se fijan los valores iniciales de x_i y se resuelve el sistema (8.13), obteniéndose los valores de δ_i . Los valores de x_i se sustituyen por $x_i + \delta_i$ y se repite el proceso hasta que todas las δ_i sean menores que un valor fijado previamente, 1×10^{-6} en nuestro caso.

El proceso se repite para $x_A=1$, con lo que se obtienen los valores de x_1^{A1} y x_2^{A1} , para $x_B=1$, obteniéndose x_3^{B1} y x_4^{B1} y para $x_A=0.5$.

8.4.- RESULTADOS

Para el sistema 1-Bromobutano+Benceno se ha fijado⁴ el valor de U_{12} , correspondiente a la interacción B-H, determinándose el valor de U_{13} (interacción Br-B) por el procedimiento indicado en el apartado anterior.

Con los valores de U_{12} y U_{13} de este sistema se ha determinado el valor de U_{23} , correspondiente a la interacción Br-H, para los dos sistemas restantes.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 8.2, 8.3 y 8.4, en las que se dan los valores de la energía U_i que mejor ajustan los resultados para la fracción molar 0.5, los correspondientes valores de las X calculados para cada fracción molar y

los valores de G_{calc}^E y G_{exp}^E . Estos últimos se han determinado con los coeficientes del ajuste que se dan en las tablas 6.13, 6.27 y 6.43.

Los mismos resultados se representan gráficamente en la figura 1, excepto para el sistema 1-Bromobutano+Etilbenceno, en que los valores de G^E caen dentro del error experimental.

De acuerdo con la teoría, los valores de U_{23} calculados para los sistemas BrBu+T y BrBu+EB deberían coincidir. Si se utilizan los valores de U_1 de un sistema para calcular G^E del otro sistema, se predice correctamente el signo, pero se obtienen valores con una desviación standard entre 10 y 15 J.mol⁻¹, superiores o del orden de los experimentales.

La teoría de Barker predice correctamente el signo de G^E y el comportamiento prácticamente ideal de los sistemas estudiados; además, predice las fuertes interacciones Br-H y Br-B, indicadas ya en el capítulo anterior, como se comprueba con los valores de U_{13} y U_{23} , muy bajos o negativos. En definitiva, los resultados obtenidos con esta teoría se pueden considerar aceptables.

Tabla 8.2

1-BROMOBUTANO (1) + BENCENO (2)

$$U_{12} = 101.9 \text{ J.mol}^{-1}; \eta_{12} = 0.965$$

$$U_{13} = -14.0 \text{ J.mol}^{-1}; \eta_{13} = 1.000$$

x_1	x_1	x_2	x_3	$-G^E/\text{J.mol}^{-1}$	
				Exp	Calc
0.0			2.45		
0.1	0.18	0.10	2.19	7.23	5.98
0.2	0.36	0.20	1.93	12.16	10.49
0.3	0.54	0.30	1.67	15.06	13.58
0.4	0.71	0.39	1.42	16.17	15.32
0.5	0.88	0.49	1.18	15.76	15.76
0.6	1.05	0.58	0.93	14.09	14.94
0.7	1.22	0.67	0.70	11.43	12.90
0.8	1.38	0.77	0.46	8.01	9.72
0.9	1.54	0.85	0.23	4.12	5.40
1.0	1.70	0.94			
$\sigma = 1.28 \text{ J.mol}^{-1}$					

Tabla 8.3

1-BROMOBUTANO (1) + TOLUENO (2)

$$U_{12} = 101.9 \text{ J.mol}^{-1} ; \eta_{12} = 0.965$$
$$U_{13} = -14.0 \text{ J.mol}^{-1} ; n_{13} = 1.000$$
$$U_{23} = -23.2 \text{ J.mol}^{-1} ; n_{23} = 1.010$$

x_1	x_1	x_2	x_3	x_4	$-G^E/\text{J.mol}^{-1}$	
					Exp	Calc
0.0			0.58	2.08		
0.1	0.17	0.09	0.52	1.87	7.01	7.04
0.2	0.34	0.19	0.46	1.67	12.49	12.53
0.3	0.51	0.28	0.41	1.46	16.42	16.46
0.4	0.68	0.38	0.35	1.25	18.81	18.83
0.5	0.85	0.47	0.29	1.04	19.63	19.63
0.6	1.02	0.56	0.23	0.83	18.89	18.86
0.7	1.19	0.66	0.17	0.62	16.56	16.51
0.8	1.36	0.75	0.12	0.42	12.64	12.59
0.9	1.53	0.85	0.06	0.21	7.13	7.09
1.0	1.70	0.94				

$\sigma = 0.04 \text{ J.mol}^{-1}$

Tabla 8.4

1-BROMOBUTANO (1) + ETILBENCENO (2)

$$U_{12} = 101.9 \text{ J.mol}^{-1} ; \eta_{12} = 0.965$$
$$U_{13} = -14.0 \text{ J.mol}^{-1} ; \eta_{13} = 1.000$$
$$U_{23} = 47.3 \text{ J.mol}^{-1} ; \eta_{23} = 0.984$$

x_1	x_1	x_2	x_3	x_4	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$	
					Exp	Calc
0.0			0.90	1.95		
0.1	0.16	0.09	0.81	1.77	3.81	2.19
0.2	0.32	0.18	0.73	1.58	5.60	3.97
0.3	0.49	0.27	0.64	1.39	6.28	5.32
0.4	0.65	0.36	0.56	1.20	6.50	6.22
0.5	0.82	0.45	0.47	1.01	6.61	6.62
0.5	0.99	0.55	0.38	0.81	6.74	6.49
0.7	1.17	0.65	0.28	0.61	6.71	5.80
0.8	1.34	0.74	0.19	0.41	6.09	4.53
0.9	1.52	0.84	0.10	0.21	4.18	2.60
1.0	1.70	0.94				

$\sigma = 1.16 \text{ J.mol}^{-1}$

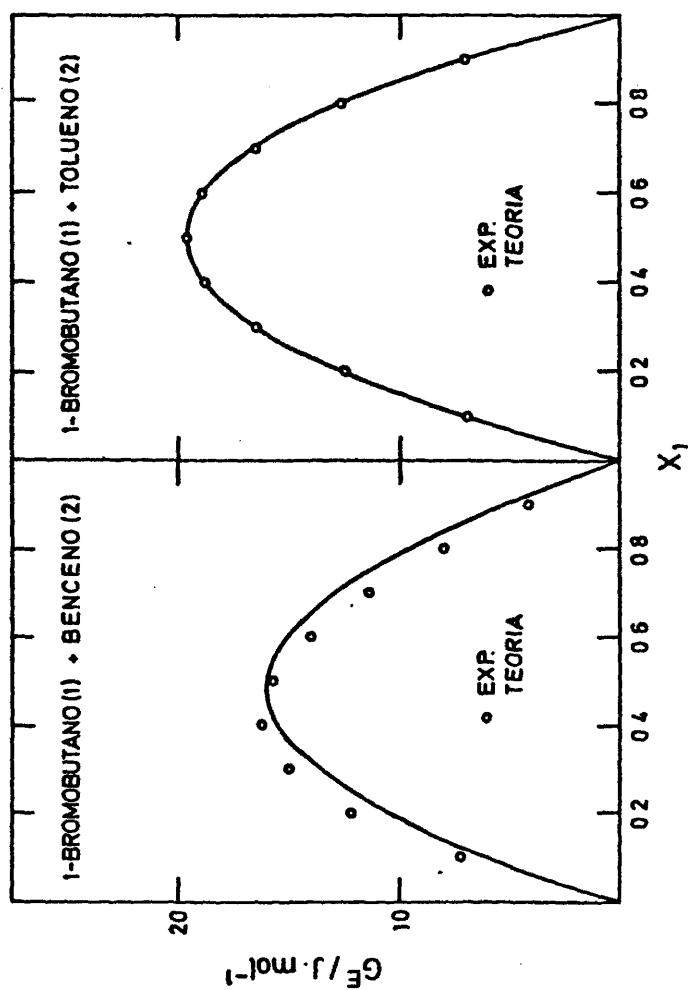


FIG.-8.1

BIBLIOGRAFIA

- 1.- BARKER, J.A.: *J.Chem.Phys.*, 20, 1526, (1952).
- 2.- McLURE, I.A., BENNET, J.E., WATSON, A.E.P., BENSON, G.C.: *J.Phys.Chem.*, 69, 2759, (1965).
- 3.- McALLA, T.R.: "*Introduction to Numerical Methods and FORTRAN Programming*", Wiley, New York, (1967).
- 4.- ESCUDERO, I.: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1979).

210

RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.- Se ha determinado la compresibilidad isotérmica de las sustancias benceno, tolueno, etilbenceno y 1-bromobutano a cuatro temperaturas, 298.15, 308.15, 318.15 y 333.15 K, mediante una técnica de tipo piezométrico. La concordancia entre los valores experimentales y bibliográficos es excelente y permite afirmar el correcto funcionamiento de la técnica experimental.
- 2.- Se han medido las presiones de vapor de las sustancias puras antes mencionadas en un amplio rango de temperaturas, utilizando una técnica de ebuliometría dinámica. Los resultados obtenidos dan una buena correlación comparados con los bibliográficos.
- 3.- Mediante un densímetro digital se han medido en todo el rango de fracciones molares los volúmenes de exceso de los sistemas
1-Bromobutano + Benceno
1-Bromobutano + Tolueno
1-Bromobutano + Etilbenceno
a 298.15, 308.15 y 318.15 K.
- 4.- A las mismas temperaturas que las sustancias puras, se ha medido κ_T para los tres sistemas anteriores.
- 5.- A una temperatura de 343.15 K se ha realizado la medida de las presiones de vapor en todo el rango de fracciones molares de los tres sistemas binarios indicados.
- 6.- La composición de las mezclas se ha determinado por pesada en el caso de las técnicas de medida de compresibilidad y volumen de exceso. En este último caso se ha utilizado un matraz especial con objeto de evitar en lo posible el error debido a la fase vapor.

En el caso del equilibrio líquido-vapor, las composiciones de las dos fases se han determinado midiendo su índice de refracción a 30°C.

- 7.- Para los tres sistemas estudiados se han calculado a las temperaturas de medida la compresibilidad isotérmica de exceso, κ_T^E , el índice de refracción de exceso, n^E , y la función de Gibbs de exceso, G^E .

Todas las funciones de exceso se han ajustado a un polinomio del tipo

$$Y = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (2x_1 - 1)^i$$

- 8.- Para el sistema 1-Bromobutano+Benceno el volumen de exceso es positivo y disminuye con la temperatura; κ_T^E es positiva, pero su valor cae dentro del error experimental y no se observa variación con la temperatura; G^E es negativa y tiene valores -muy pequeños.

Para los sistemas 1-Bromobutano+Tolueno y 1-Bromobutano+Etilbenceno el volumen de exceso es negativo y no se observa prácticamente variación con la temperatura; κ_T^E es negativa pero muy pequeña, observándose una ligera variación con la temperatura, sobre todo en el segundo sistema; G^E es negativa para BrBu+T y positiva para el BrBu+EB, estando los valores en este último caso dentro del error experimental.

A la vista de los resultados experimentales se puede concluir que los tres sistemas se comportan prácticamente de forma ideal.

- 9.- Se ha comprobado analíticamente la consistencia termodinámica de los resultados experimentales de equilibrio líquido-vapor mediante un método de respuesta múltiple basado en los aproximantes de Padé.

- 10.- A partir de las medidas experimentales de v^E se ha calculado el parámetro energético X_{12} de la teoría de Flory. Este parámetro varía con la fracción molar, y con un valor ponderado del mismo hemos recalculado v^E . Los resultados experimentales coinciden muy bien con los que predice la teoría.
- 11.- Con el parámetro X_{12} ponderado se han calculado $(\partial v/\partial p)_T$, $(\partial v^E/\partial p)_T$ y el calor de mezcla. Para $(\partial v^E/\partial p)_T$ la teoría da valores más altos en valor absoluto que los experimentales, siendo la predicción bastante buena en el caso del sistema 1-Bromobutano+Etilbenceno. La teoría predice correctamente el signo del calor de mezcla.
- 12.- Partiendo de distintas propiedades de exceso se obtienen valores de X_{12} diferentes, por lo que con un único parámetro X_{12} no se pueden obtener las diferentes propiedades termodinámicas de la mezcla.
- 13.- Se ha aplicado la teoría de Barker generalizada para estudiar los valores de G^E de los tres sistemas. Los resultados obtenidos con esta teoría han sido aceptables.

